

Forschung, Wissenschaft

Nitroaliphatic Compounds – Ideal Intermediates in Organic Synthesis?*

Dieter Seebach**, Ernest W. Colvin, Friedrich Lehr, and Thomas Weller

Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zürich

Dedicated to Professor *E.J. Corey*, on the occasion of his fiftieth birthday.

Abstract

Because of improved methods for the conversion of nitroaliphatics into amines, alcohols, and carbonyl compounds, carbon-carbon bond forming processes involving this class of substrate are of increasing importance. This article reviews the work of ourselves and others, and demonstrates that nitroaliphatic compounds can show either electrophilic or nucleophilic reactivity at the α -, β -, γ -, and δ -positions.

Contents

Introduction

A. Preparation of Aliphatic Nitrocompounds without C–C Bond Formation

B. Conversion of Aliphatic Nitrocompounds into other Functionalised Derivatives, without change of the Carbon Skeleton

1. Nitrogen Derivatives

2. Oxygen Derivatives

3. Nitrite as a Leaving Group

C. Synthesis Design and Reactivity Umpolung

D. Reactions at the α -Carbon of Nitroalkanes

1. Alkylation

2. Acylation

3. Hydroxyalkylation

E. Conjugate Addition by α - and at β -Nitro Carbon Atoms

F. Carbo- and Heterocyclisation using Nitroaliphatics

G. Umpolung of Reactivity of Nitroaliphatic Compounds

1. α , β -Doubly Deprotonated 2-Nitropropane

2. α , β -Doubly Deprotonated 2-Arylnitroethanes

3. 1-Nitrobutadiene Dianion

4. Methyl 3-Nitropropanoate Dianion

5. Synthetic Implications of α , β -Doubly Deprotonated Nitroethane Derivatives

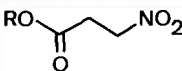
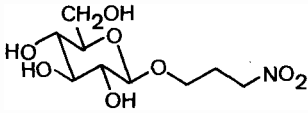
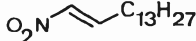
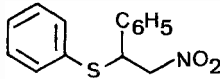
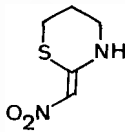
H. Conclusions and Future Trends.

On reading the current literature, one notices a considerable increase in the use of aliphatic nitrocompounds, sought primarily as intermediates towards more complex, nitro-free structures, and rarely as target molecules in their own right; indeed, there are few examples of naturally occurring nitro-aliphatic compounds, or of synthetic products which have found significant biological use (see Table 1).

* Presented by D.S. to the Chemische Gesellschaft at Basel on 8th June, 1978.

** Prof. Dr. D. Seebach, Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich, Switzerland

Table 1: Some Selected Naturally Occurring and/or Biologically Active Aliphatic Nitrocompounds. For further examples, see ref. [1 d].

	Reference
	ubiquitous in plants [1 d]
	Miseroxin – occurs [2] in vetches, causes livestock poisoning
	Cuban termite soldier [3] defensive compound
	Fungicide and [1 d] acaricide
	Insecticide [4]

It is the purpose of this article to highlight some of these more recent applications. Existing reviews [1] either do not stress the broad synthetic utility of aliphatic nitrocompounds, or are devoted to more specialised areas of the field.

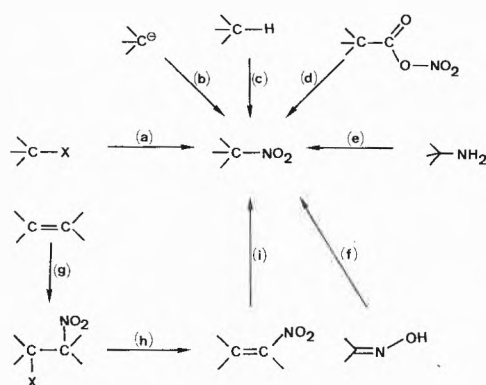
To make any claim for extensive utility of a particular class of compound, one must first demonstrate not only a ready availability by a variety of routes, but also a breadth in the scope of subsequent interconversions.

A. Preparation of Aliphatic Nitrocompounds without C–C Bond Formation

Scheme 1 surveys general routes to nitroaliphatic compounds. It is evident that all of the classical organic

reactions, such as nucleophilic substitution, electrophilic addition, and oxidation processes can be used to good effect. Nitrocompounds are accessible from substrates such as alkylhalides (a), carbanionoids (b), hydrocarbons (c), carboxylic acids (d), amines (e), oximes (f) and alkenes (g → i).

All the illustrated methods have been known [1] for some time, and many have undergone recent improvement; a selected range of such improvements is given in Table 2.



Scheme 1: Preparation of Aliphatic Nitrocompounds without C-C Bond Formation

Table 2: Experimental Conditions for Reactions of Scheme 1

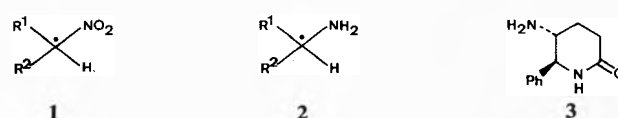
Formal Reaction Type in Scheme 1	Conditions and Range of Yields	References
(a)	MNO ₂ -18-crown-6 R ₄ N ⁺ NO ₂ ⁻	35-70% [5] [6]
(b)	NaNO ₂ -(CH ₃) ₂ SO KNH ₂ -liquid NH ₃ -RONO ₂ FC(NO ₂) ₃ NO ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ LiN[CH(CH ₃) ₂] ₂ -RONO ₂	40-70% [7] 40-70% [8] 89% [9] 45-90% [10] 50-65% [11]
(c)	HNO ₃	[1 a]
(d)	200 °C	25-65% [12]
(e)	SiO ₂ -O ₃ KMnO ₄ 3-ClC ₆ H ₄ CO ₃ H	44-70% [13] 30-50% [14] 58% [15]
(f)	Cl ₂ ; O ₃ ; H ₂ -Pd CF ₃ CO ₃ H	40-90% [16] 30-50% [1 a]
(g)	X = I, N ₂ O ₄ -I ₂ X = F, NO ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ -HF-Pyridine X = NO, NO N ₂ O ₃ X = OCOCH ₃ , NO ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ -(CH ₃ CO) ₂ O	80-90% [17] 45-70% [18] [19] [20] 45% [21, 42]
(h)	X = OSO ₂ CH ₃ , (C ₂ H ₅) ₃ N	70-80% [22]
(h) → (i)	X = ONO ₂ , NaBH ₄ -C ₂ H ₅ OH X = OCOCH ₃ , NaBH ₄ -DMSO	60-90% [23] 40-70% [24]
(i)	NaBH ₃ CN-C ₂ H ₅ OH-HCl NaBH ₄ -ROH	70-90% [25] 70-95% [26, 41]

B. Conversion of Aliphatic Nitrocompounds into other Functionalised Derivatives, without Change of the Carbon Skeleton

1. Nitrogen derivatives

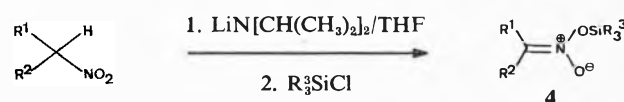
As shown in Scheme 2, nitroalkanes can be reduced to amines (a), amides (g), hydroxylamines (d and e), nitrones (f), oximes (c), nitriles (i), or converted into nitrile oxides (h) or silyl nitronates (b). The conditions required to effect these transformations are described in Table 3.

In anticipation of some of the stereoselective results to be discussed in Chapter D, it is important to mention at this point that the reduction 1 → 2 without epimerisation is best achieved with Fe-acetic acid or catalytically [34]. In this way, the aminopiperidone 3 was obtained [56a].



Scheme 2: Conversion of Nitroalkanes into other Nitrogen Derivatives

The silyl nitronates 4 [(b) in Scheme 2] have been synthesised only recently [36-38], and are best obtained [36] using lithium diisopropylamide and quenching the resulting lithium nitronate with a trialkylsilyl chloride, followed by non-aqueous isolation procedures.



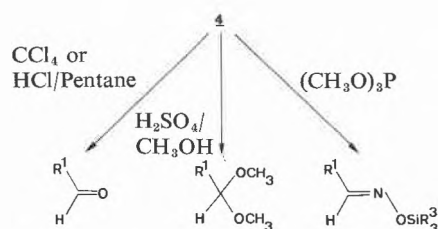
R¹/R² = n-C₆H₁₁/H, R³ = (CH₃)₃ or (CH₃)₂t-C₄H₉
 = C₆H₅/H, R³ = (CH₃)₂t-C₄H₉
 = H₂COCO(CH₂)₂/H, R³ = (CH₃)₃
 = CH₃/CH₃, R³ = (CH₃)₂t-C₄H₉
 = n-C₆H₁₃/CH₃, R³ = (CH₃)₂t-C₄H₉
 = -(CH₂)₅/H, R³ = (CH₃)₂t-C₄H₉

The yields range from 85-90%, and the products are remarkably stable if kept anhydrous (even at temper-

Table 3: Experimental Conditions for Reactions of Scheme 2

Formal Reaction Type in Scheme 2	Conditions and Range of Yields	References
(a)	H ₂ -catalyst Al(Hg)-H ₂ O LiAlH ₄ Li[(CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O) ₂ AlH ₂]-C ₆ H ₆ NaBH ₄ -RSH KHFe(CO) ₄ Sn-HCl Fe-CH ₃ CO ₂ H e ⁻ -H ₂ SO ₄	50-100% [27, 56] [28, 134] 50-100% [29, 36, 84] 75-85% [30] 30-50% [31] [32] 57% [33] [34] [35]
(b)	LiN[CH(CH ₃) ₂] ₂ -R ₃ SiCl (C ₂ H ₅) ₃ N-(CH ₃) ₃ SiCl CH ₃ C[OSi(CH ₃) ₃]=NSi(CH ₃) ₃	85-90% [36] [37] [38]
(c)	CuOCOCH ₃ -CO-H ₂ N(CH ₂) ₃ NH ₂ CrCl ₂ Zn-CH ₃ CO ₂ H Fe-CH ₃ CO ₂ H HCl gas or HBr hν n-C ₄ H ₉ OH-heat	52-89% [39] [40] 81-88% [41] [42] [43] [44] [45]
(d)	Al(Hg)-H ₂ O Zn-H ⁺ H ⁺ , (CH ₃ CO) ₂ O, or hν	[28, 46] 20-30% [47] [48]
(e)	conc. HCl	50-70% [49]
(f)	RMgBr Zn-H ⁺ -intramolecular trapping	30-50% [50] 50-70% [51]
(g)	R ¹ NHMgBr-Fe(CO) ₅ R ¹ COFe(CO) ₄ ⁺	42-99% [52] 71-86% [53]
(h)	ArNCO-R ₃ N	[54]
(i)	PCl ₃ -pyridine NaBH ₂ S ₃	30-80% [55 a] 80% [55 b]

atures in excess of 100°C). This is in marked contrast to the thermal lability of alkyl nitronate esters, which readily fragment into carbonyl compounds and oximes [57].

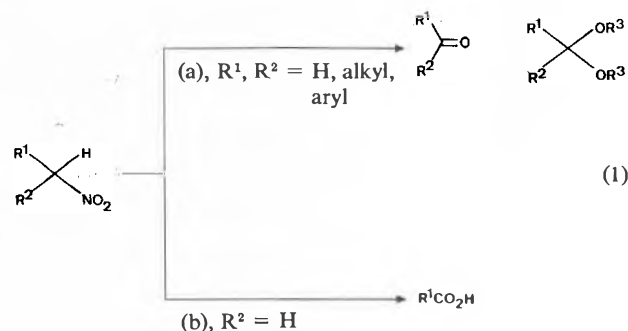


Scheme 3: Some Transformations of Silyl Nitronates

Silyl nitronates show considerable synthetic promise. Preliminary experiments [83] with those derived from primary nitroalkanes show that they can be converted into aldehydes, acetals, and oxime silyl ethers (Scheme 3). For further applications, see Chapter D 3.

2. Oxygen Derivatives

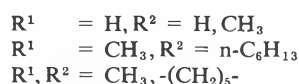
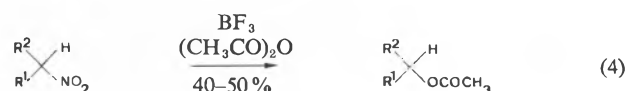
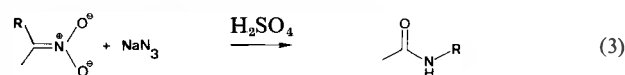
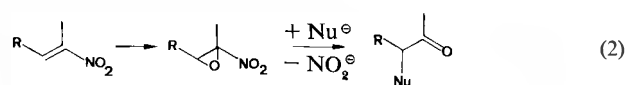
The *Nef* reaction [1, 58] (Equation 1a) is one of the most important transformations of nitroalkanes. In common with a number of other classical reactions, the method can be capricious, with success often depend-



ing on the particular structure of the substrate. Consequently, organic chemists have developed several variations of the original procedure of solvolysis of alkali nitronates with aqueous or alcoholic sulphuric acid. Such variations include reductive [Ti(III), V(II)] and oxidative (O₃, RONO) conditions, as well as the use of sodium methoxide impregnated silica gel (for examples and conditions, see Table 4).

With concentrated mineral acid [1] or NaNO₂/RONO/dimethylsulphoxide (DMSO) [79, 84] primary nitroalkanes are converted into carboxylic acids (Equation 1 b).

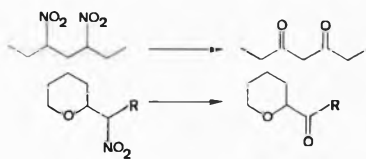
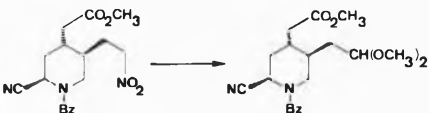
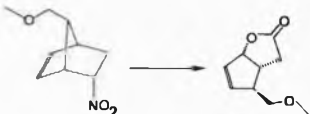
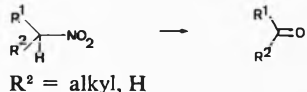
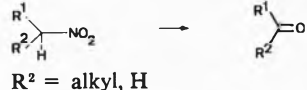
Equation (2) illustrates sequential nucleophilic substitution and a *Nef* reaction [85] (the nitroolefin is acting as an electrophilic enolate equivalent; see Scheme 4). Equation (3) shows [1 a, 86] that the *Nef* reaction can be combined with a *Schmidt* rearrangement, yielding amides. The direct conversion [1 a] of nitroalkanes into acetates is alluded to in Equation 4; the scope of this process is at present largely undefined.

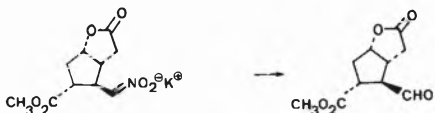
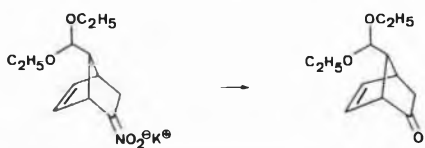


3. Nitrite as a Leaving Group

In addition to being a precursor [84, 87] to almost all of the common organic functionalities (Scheme 2, Tables 3, 4, Equations 2-4), the nitro moiety can also undergo removal under eliminative or reductive conditions (see Table 5).

Table 4: The Nef Reaction

Conditions	Examples and Yields	References
1. Solvolytic		
i, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; ii, HCl aq		39 % 55–65 % [59]
i, $\text{NaOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; ii, HCl aq		70 % [60]
i, $\text{NaOCH}_3-\text{CH}_3\text{OH}$; ii, $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{CH}_3\text{OH}$		78 % [61]
i, NaOH ; ii, HCl ; iii, NaNO_2-H^+		60–70 % [62, 63]
i, NaOCH_3 ; ii, $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq}$		56 % [62, 64]
i, $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{THF}$; ii, H_2SO_4		45 % [65]
2. Reductive		
i, NaOCH_3 ; ii, $\text{TiCl}_3-\text{NH}_4\text{OCOCH}_3$	 $\text{R}^2 = \text{alkyl, H}$	50–90 % [66]
$\text{TiCl}_3-\text{H}_2\text{O}$	 $n = 2, 3$	55 % [67]
i, $\text{VCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{DMF}$; ii, NaOH	 $\text{R}^2 = \text{alkyl, H}$	24–70 % [68]
$\text{CrCl}_2-\text{CH}_3\text{OH}$		50–75 % (as d. n. p.) [69]
ascorbic acid-HCl		25–35 % [70]

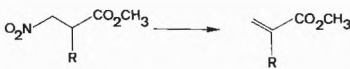
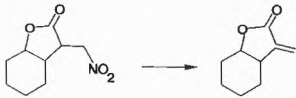
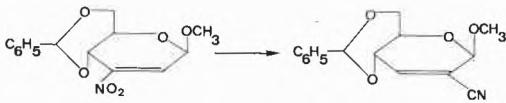
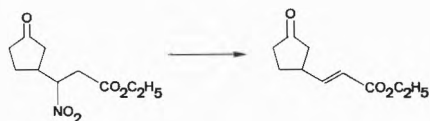
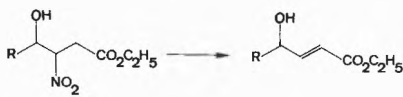
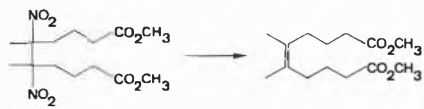
Conditions	Examples and Yields	References
3. Oxidative		
$\text{KMnO}_4\text{--MgSO}_4$	 	75–95 % [71] [72]
$\text{NaMnO}_4\text{--borate buffer}$		70 % [73]
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$		20–50 % [70, 74]
O_3		65–90 % [75, 76]
$^1\text{O}_2$		66 % [77]
$\text{Bu}^t\text{OOH--VO}(\text{acac})_2$		62 % [78]
4. Neutral		
$\text{NaNO}_2\text{--C}_3\text{H}_7\text{ONO--DMSO}$	 $\text{R}^1/\text{R}^2 = \text{alkyl}$	70–85 % [79, 84]
5. Solid-phase		
$\text{SiO}_2\text{--NaOMe}$		80–95 % [80, 81]
SiO_2		35–65 % [70, 82]

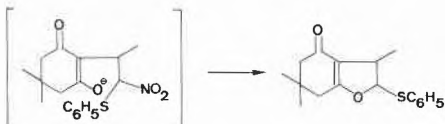
C. Synthesis Design and Reactivity Umpolung

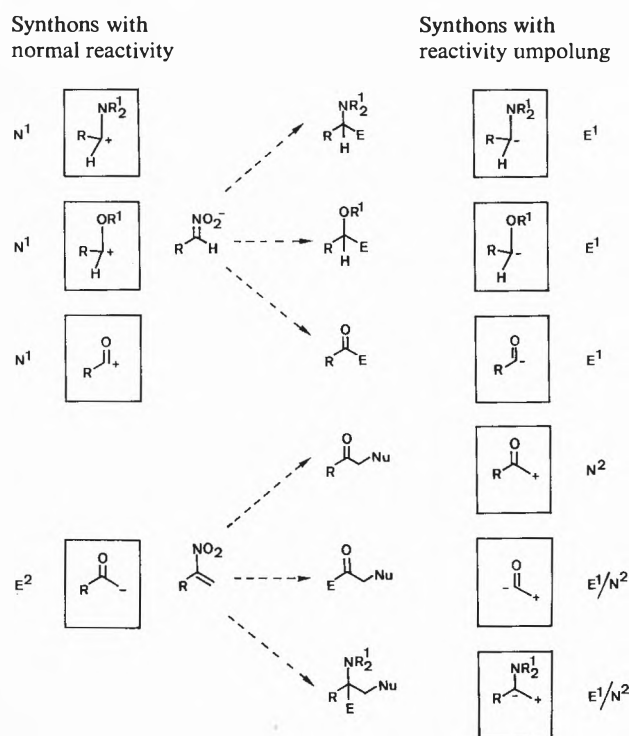
The previous two chapters have demonstrated that nitroaliphatic compounds occupy a crucial position in the interconversion of organic functional groups. However, for any class of compounds to have broad synthetic utility, it must also be amenable to C–C bond-

forming processes. For this purpose, nitroaliphatic compounds appear to be especially attractive, since they provide an umpolung of reactivity of amines and carbonyl derivatives (Scheme 4). Thus, electrophilic attack on a nitronate anion at carbon, and conversion of the product into an amine, alcohol or carbonyl compound by the processes already dealt with, dem-

Table 5: Nitrite as a Leaving Group

1,2 Elimination	Conditions and Yields	References
	DBN-DMSO-70 °C or DBN-C ₆ H ₆ -25 °C	70–90 % [88]; see also Chapter G4
	NaBH ₄	[89]
	pH 8 buffer	[90]
	K ₂ CO ₃ -CH ₃ OH	68 % [91]
	i, CN [⊖] ; ii, (C ₂ H ₅) ₃ N	100 % [92]
	AgNO ₃	40–70 % [93]
	Cl [⊖]	40–70 % [94]
	KOC(CH ₃) ₃ or [(CH ₃) ₂ CH] ₂ NH	52 % [95]
		55–58 % [95]
	Ca(Hg)-HMPA	65–87 % [96]
	Na ₂ S-DMF-hν	80–90 % [97]
Substitution		
	NaSCH ₃ -DMSO-hν	92 % [98]

Substitution	Conditions and Yields	References
		55 % [98]
$\text{CH}_3\text{NO}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{SAr}$	$\text{ArS}^\ominus$	80 % [99]
		71 % [100]

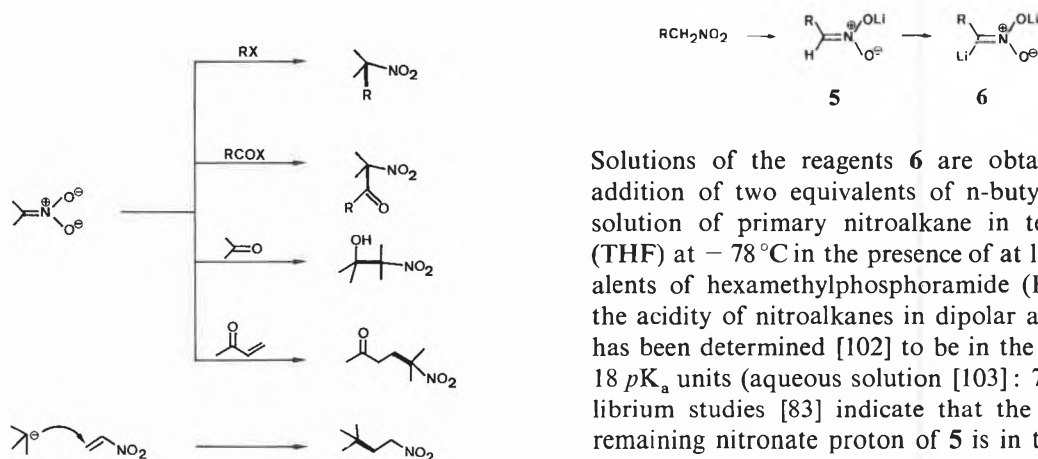


Scheme 4: Reactivity Umpolung with Nitroaliphatic Compounds

onstrates that the nitronate ion is synthetically equivalent to the E^1 , and not the normal N^1 , synthons shown. Likewise, conjugate addition to a nitro-olefin and subsequent transformations illustrate umpolung of reactivity from E^2 to N^2 . Such considerations of reactivity umpolung have undoubtedly stimulated much of the recent interest in nitroaliphatic chemistry. The four most important C-C bond-forming reactions with any group of synthetic intermediates are alkylation, acylation, hydroxyalkylation, and conjugate additions. For nitro compounds, these are shown in Scheme 5; the interconnections with Scheme 4 are obvious. Each of these general reactions possesses inherent problems of varying severity, e. g., the reaction of nitronate anions with alkyl halides normally results in O- and not C-alkylation. In the following chapters, the reactions in Scheme 5 will be discussed in detail, with particular emphasis on methods of overcoming such inherent problems.

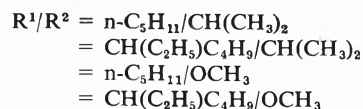
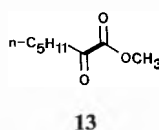
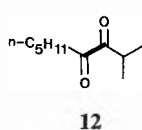
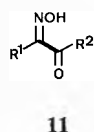
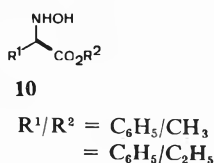
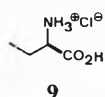
D. Reactions at the α -Carbon of Nitroalkanes

As we have recently found, the poor C-nucleophilicity of nitronate anions **5** can be dramatically improved by formation of the α, α -doubly deprotonated species **6**.



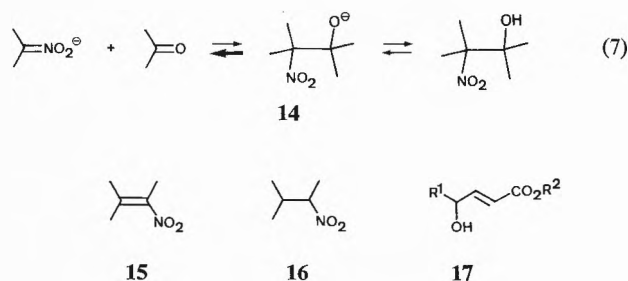
Scheme 5: Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions

Solutions of the reagents **6** are obtained by rapid addition of two equivalents of *n*-butyl lithium to a solution of primary nitroalkane in tetrahydrofuran (THF) at -78°C in the presence of at least two equivalents of hexamethylphosphoramide (HMPA). While the acidity of nitroalkanes in dipolar aprotic solvents has been determined [102] to be in the range of 15 to 18 pK_a units (aqueous solution [103]: 7.5–10.5), equilibrium studies [83] indicate that the acidity of the remaining nitronate proton of **5** is in the same range as that of diisopropylamine. The relatively high acidity of the proton in **5** has been overlooked until now,



3. Hydroxyalkylation

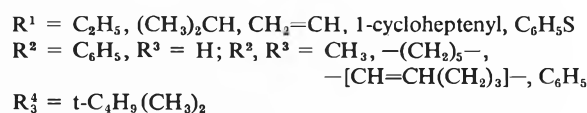
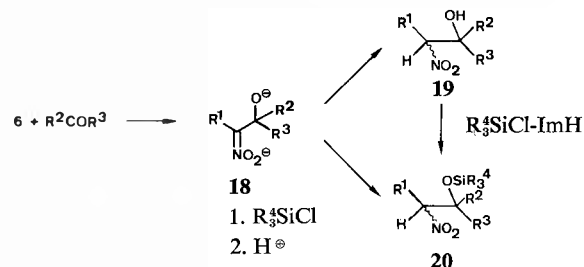
The addition of nitronates to aldehydes and ketones, the *Henry* [116] or nitro-aldol reaction, is a classical method for C–C bond formation. Due to the ease of its reversibility (Equation 7), it is normally carried out in the presence of only catalytic quantities of base [1a, 117], although in certain cases [118] stoichiometric amounts are used to precipitate the product.



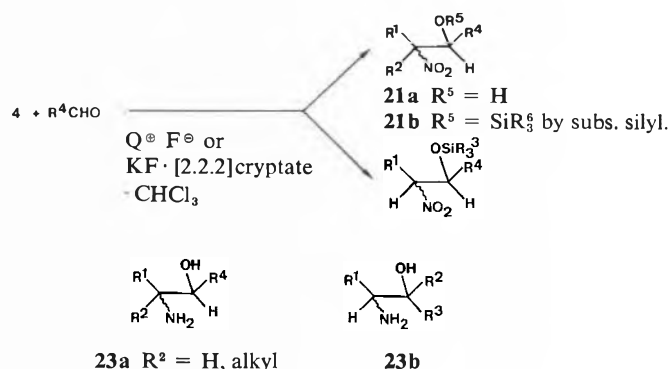
A corollary of this reversibility is that yields of isolated nitroalcohols are only high in intramolecularly favoured cases, or with nitromethane and/or aldehydes as reaction partners. The product nitroalcohols can be dehydrated [22,87] to nitro-olefins **15**, which in turn are readily reduced [23–26] to nitroalkanes **16**; this obviously constitutes another way of performing overall C-alkylation of a nitronate anion. Alternatively, base-induced elimination [89] of nitrous acid from suitable nitro-aldols leads to the allylic alcohols [95] **17**; this process was exploited [95] in a recent synthesis of pyrenophorin.

The literature on the *Henry* reaction is vast [1a], and only a few selected recent improvements and applications, with emphasis on our own work, will be given here. Continuing our studies of the dianion **6**, it has been found [83,101,139] that hitherto unavailable nitroalcohols can be readily prepared in yields of 50 to 80%. There is no problem with reversibility, even in the case with benzophenone as electrophile, because

in contrast to **14**, **18** is stable, and can be protonated at low temperature to **19**. Alternatively, silylation of **18** and subsequent acidification furnishes the silylated nitro-aldol **20**; this can also be obtained by silylation of **19**. In contrast to nitronates which add to enones exclusively in the 1,4-fashion, **6** furnishes the 1,2-adduct with cyclohexenone [83].



For the first time, a diastereoselectivity of nitro-aldol formation has been observed [83] in the production of **19** or of **20**; thus, **18** ($R^1 = C_2H_5, R^2 = C_6H_5, R^3 = H$) on low temperature protonation gives **19** as a 9:1 enriched diastereoisomeric mixture, while quenching with *t*-butyldimethylsilyl chloride and subsequent acidification gives **20** as a 1:4 mixture of diastereoisomers (unambiguous assignment not yet completed). Another improvement of the nitro-aldol reaction recently accomplished in our laboratories makes use [36] of the silyl nitronates **4**. Such species undergo fluoride ion catalysed reaction with aldehydes (but not with ketones) to give **21a** when silyl nitronates from secondary nitroalkanes are employed, and **22** in those cases with primary nitroalkanes, in good yields in both cases.

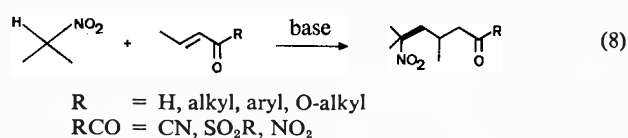


The utility of such silylated nitro-aldols **19**, **21b**, **22** is demonstrated by their facile lithium aluminium hydride (LAH) reduction to 2-aminoalcohols **23**; attempted direct LAH reduction of nitro-aldols such as **21a** results in [36,119] retro-aldol bond scission and subsequent reduction of the original components.

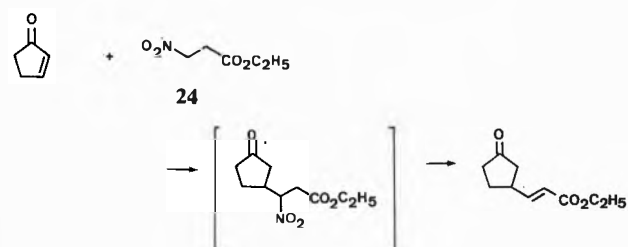
Examples of intramolecular aldol reactions will be found in chapter F, dealing with hetero/homo cyclisation reactions.

E. Conjugate Addition by α - and at β -Nitro Carbon Atoms

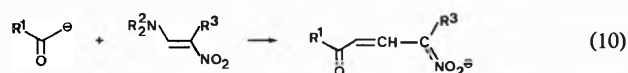
The *Michael* addition of nitroalkanes to α, β -unsaturated aldehydes, ketones, esters, and nitriles, as well as to vinyl sulphones and nitroolefins, is one of the most efficient C–C bond forming reactions (Equation 8) involving nitrocompounds; even nitro-aldols themselves can be added conjugatively to α, β -unsaturated carbonyl compounds under the influence of base [56b]. An exhaustive review is to be found in ref. [1a], pp 182–229, and applications will be discussed in chapter F.



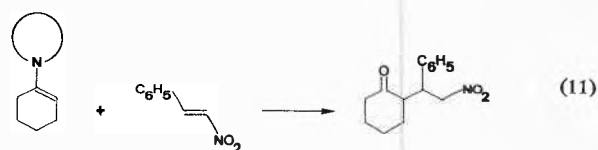
The same is true of the complimentary addition of active methylene compounds to nitro-olefins (Equation 9), ref. [1a], pp 372–387; this reaction is most successful with well-stabilised anions, yields decreasing with increasing reactivity of the nucleophile, although alkyl groups can be added as dialkyl cuprates [120a] or as cadmium alkyls [120b]. Low temperature addition of alkyl lithium reagents to nitro-olefins, followed by trapping of the resulting nitronate with tetranitromethane provides a route [121] to 1,1-dinitroalkanes. One application of conjugate addition of a nitroalkane to an enone is seen in the use [95] of 3-nitropropanoic acid ester **24** as an acrylate ester β -anion equivalent; the 1,2-addition of **24** to aldehydes was alluded to earlier.



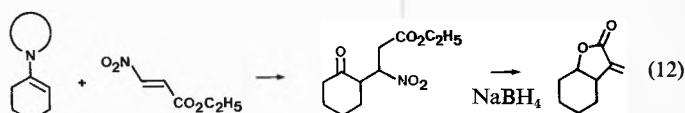
As shown by the work of *Severin* [70,82,122], ester and ketone enolates add smoothly to β -nitroenamines, to give the corresponding *aci*-nitro derivatives (Equation 10).



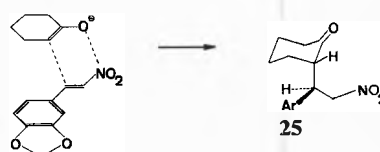
tion 10), which can be further converted into α, β -unsaturated 1,4-dicarbonyl compounds (see Table 4). Enamines themselves react with a variety of nitroolefins, leading to γ -nitroketones [123] (Equation 11).



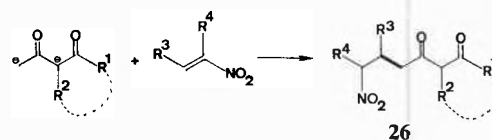
They also add to 2-nitroacrylate esters [89], ultimately giving α -methylene-butyrolactones (Equation 12).



Our own results indicate that employment of low temperatures can overcome many of the problems of the addition of highly reactive anions; for example, even *n*-butyl lithium can be successfully added to nitro-olefins if temperatures as low as -80° to -120°C are used [83,84,87,124]. A further example of a highly efficient (93% yield) and stereoselective low temperature addition to an ω -nitrostyrene is seen in the formation of **25** [87,125], exclusively as the *threo* (n) diastereoisomer.



A third application of low-temperature conditions is in the conjugate addition of 1,3-dicarbonyl dianions to nitro-olefins, forming 5-nitro-1,3-dicarbonyl compounds **26**; for cyclisation studies with **26**, see Chapter F.



Both general conjugate addition processes (Equation 8 and 9) have recently been found to be catalysed by "naked" fluoride ion [100,126,127] use of chiral quaternary ammonium fluorides inducing [127] chirality in the product. Chiral induction can also be attained using DDB [83,128] as co-solvent (Table 7).

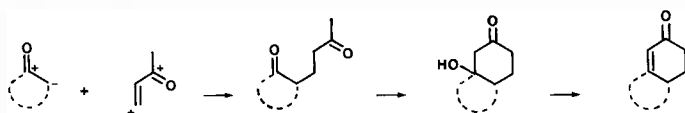
F. Carbo- and Heterocyclisation using Nitroaliphatics

Application of the four reaction types so far discussed i. e., alkylation, acylation, hydroxyalkylation, and conjugate additions, leads to a variety of cyclisation possibilities. Thus, while *Robinson* annelation involves 1,5-diketone intermediates, 1,4-diketones are required

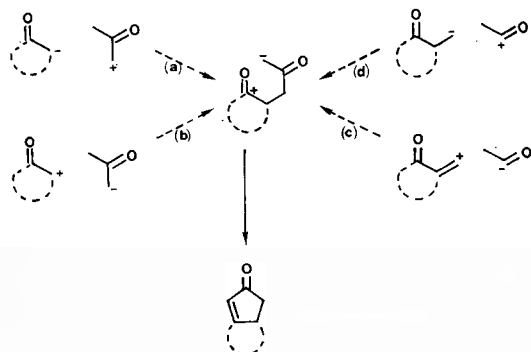
Table 7: Enantioselective Addition of Organolithium, Organo-cuprate, and Organozincate Reagents to 1-Nitropropene (a) and *o*-Nitrostyrene (b)

R^1Li	Nitro-olefin	Specific Rotation ($c = 5-10, C_6H_6$) [% ee] of adduct
$R^1, R^2 = CH_3$ $R^1, R^2 = C_6H_5$	a	+ 0.82 [28]
	b	+ 1.22
	a	- 4.3 [43]
	b	+ 0.43
	a	+ 0.05
	a	- 4.25
$R = CH_3$	a	- 0.4
$R = C(CH_3)_3$	a	+ 0.12 [6]
$R = N(CH_3)_2$	a	+ 0.64 [12]
	b	+ 1.25 [10]
$R = OC(CH_3)_3$	a	+ 0.10

Robinson Annulation (Cyclohexenone)



Cyclopentenone Annulation

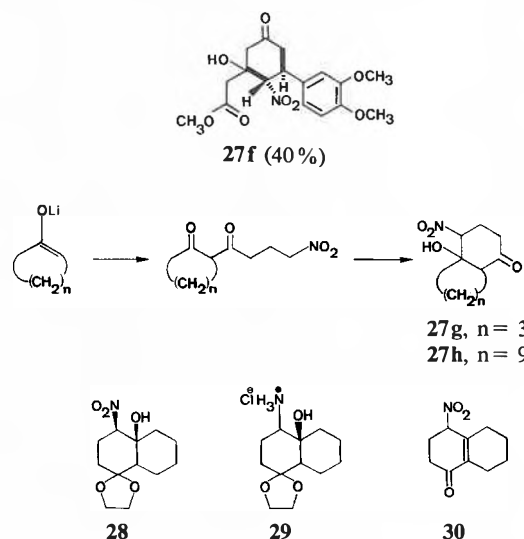
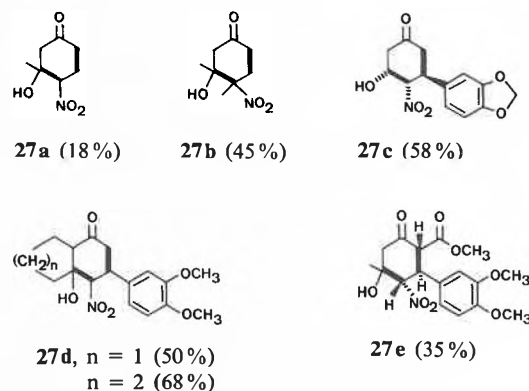


Scheme 7: Ring Forming Reactions with Nitroaliphatic Compounds

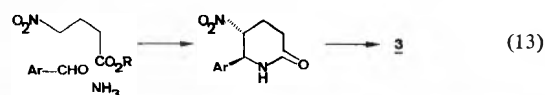
for cyclopentenone annulation. Scheme 7 shows the four fundamental modes of construction of such species; each mode contains one synthon with reactivity umpolung, and nitroaliphatic chemistry can

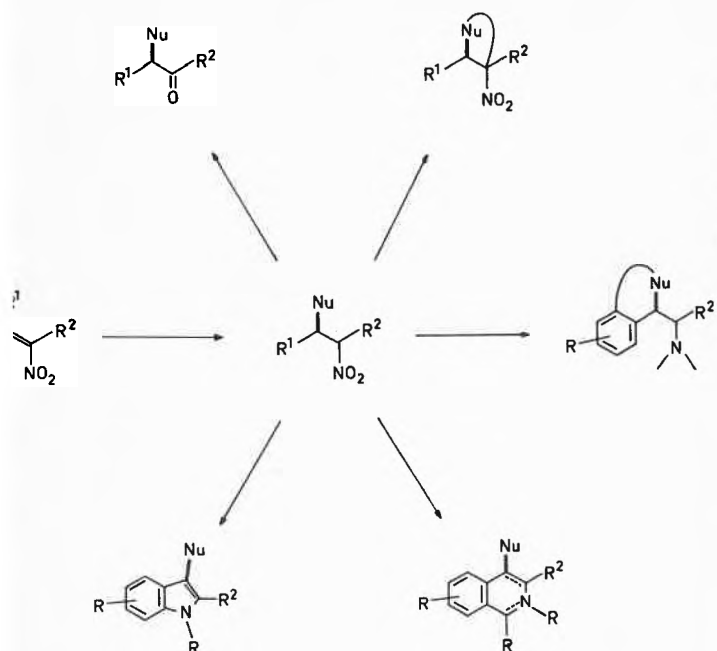
readily be used in the conception of three of these, (a) [129], (b) [89], and (c) [66].

Some of the target structures accessible [84,124] via nucleophilic addition to nitro-olefins are shown in Scheme 8. To amplify just one of the reactions shown, the nitrodiketones **26** can be cyclised to highly functionalised six-membered rings **27a-f**; the new bonds formed in the overall process are indicated by heavy lines, and the yields quoted are overall yields from polycarbonyl polyanions and nitro-olefins without isolation of intermediates. Furthermore, the single diastereoisomer formed in each case is easily isolated from the crude reaction product by trituration with dichloromethane.



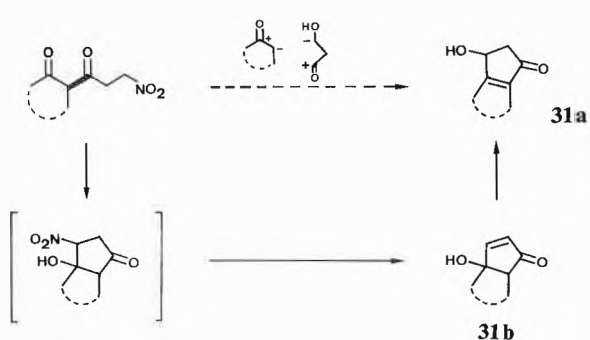
An alternative access to compounds of type **26** is by low temperature acylation [130] of lithium enolates with 4-nitrobutanoyl chloride, followed by cyclisation [83] ($NaHCO_3/THF$) to give, e. g., **27g** and **h**, and the further transformation products **28**, **29** and **30**; Equation (13) shows a further example [56] of the use of 4-nitrobutanoic acid derivatives.





Scheme 8: Addition and Cyclisation Possibilities with Nitroolefins

A conceptually similar route using 3-nitropropanoyl chloride furnishes a general hydroxycyclopentenone annelation [90,131] of ketones to **31**. The application of this simple two-step reaction to syntheses of prostanooids, rethronoloids and jasmonoids is obvious.



To summarise and further exemplify the usefulness of nitroaliphatic building blocks for ring formation, we have assembled Table 8.

G. Umpolung of Reactivity of Nitroaliphatic Compounds

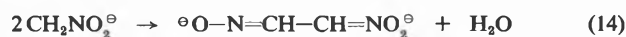
Nitronate anions are usually considered to be carbon nucleophiles (**32b**).



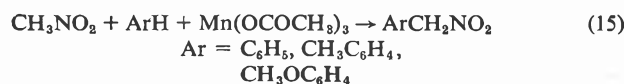
From **32a**, the nitronate ion should also be an electrophilic carbonyl analogue, although, apart from the *Nef* reaction, few examples of such behaviour are known {see first reaction of Scheme 6 and Equation (14) [1c]; cf. the *Butlerow/Fischer* Formose Reaction [136]}.

Table 8: Nitroaliphatics as Building Blocks for Ring Formation

Nitro-compound	Synthons Nitro-compound	Substrate	Product	Reference
CH_3NO_2	$^-\text{C}^-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[132]
CH_3NO_2	$^-\text{C}^+$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[65]
NO_2R	$^-\text{C}-\text{R}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[66]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{NO}_2$	$^+\text{S}-\text{R}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[100]
$\text{RO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	$^-\text{C}-\text{R}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[89]
$\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$	$^-\text{C}-\text{Ar}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[133]
NO_2	$^-\text{C}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[62, 63]
$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$	$^-\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[91]
$\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	$^-\text{C}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[62, 134]
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	$^-\text{C}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[90]
CH_3-NO_2	$^-\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[129]
$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$	$^-\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[56a, 83]
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	$^-\text{C}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[56b]
$\text{NO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$^-\text{C}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$		[135]



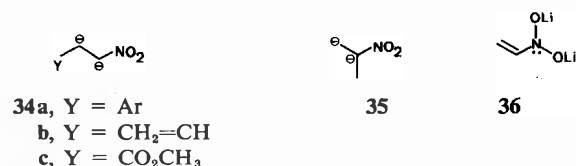
Another unusual type of reactivity is observed in the manganese (III) induced coupling [137] of nitromethane with arenes (Equation 15); the reactive species may be the nitromethyl radical, although its failure to react with nitrobenzene is more suggestive of a radical cation.



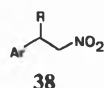
Nitro-olefins are electrophilic (33b) at the β -carbon atom; is it also possible to reverse *this* reactivity?



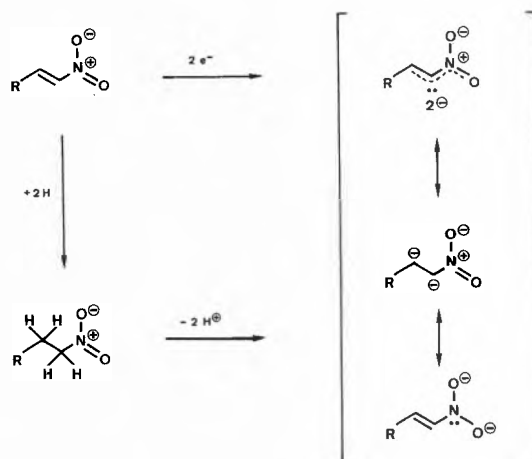
A serendipitous discovery in our laboratories has produced an answer [88,108,138], to this problem. When we attempted to apply the α, α -double deprotonation ($\rightarrow$ 6) technique to 2-arylnitroethanes, we observed that subsequent reaction with electrophiles led to 2-substituted-2-arylnitroethanes. The strong base has obviously sequentially abstracted an α - and then a β -proton from the nitroalkane, to give 34a. The additional acidifying group Y in 34 may also be a vinyl or ester group, but the presence of such a group is not manda-



tory, as can be seen with 2-nitropropane, which, as it has only one α -proton, gives the α, β -dianion 35 on sequential treatment with *n*-butyl lithium and *t*-butyl lithium. We believe that the species actually formed is the dilithio derivative of an N,N-dihydroxyenamine 36 ("superenamine"); this species may also be considered as a reduced form of the nitro-olefin 33a, see Scheme 9. Formally, the highly electrophilic double bond of a



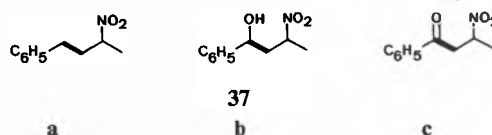
nitro-olefin has become a highly nucleophilic enamine double bond.



Scheme 9: Equivalence of Nitro-Olefin Two-Electron Reduction with Sequential Hydrogenation and Double Deprotonation to form "Superenamines"

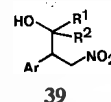
1. α, β -Doubly Deprotonated 2-Nitropropane 35

The yields of C-C coupling products of the dilithio derivative [83,138] of 35 are the lowest of this series. Benzylation, hydroxybenzylation, and benzoylation (see Formulae 37a, b and c) proceed in yields of 40, 46 and 30 %, respectively.



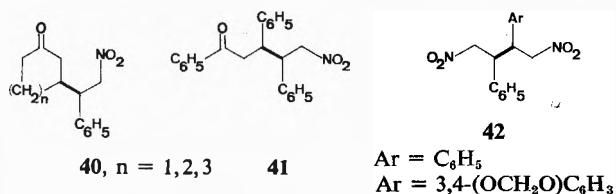
2. α, β -Doubly Deprotonated 2-Arylnitroethanes 34a

Nucleophiles of type 34a are accessible [138,139] with a variety of aryl substituents, including chlorine and alkoxy-substituted cases; remarkably, solutions of such nucleophiles are stable for many hours at room temperature. They combine in good to excellent yields with alkyl halides ($\rightarrow$ 38, 60-80 %), aldehydes and ketone ($\rightarrow$ 39, 70-90 %), and undergo conjugate addi-



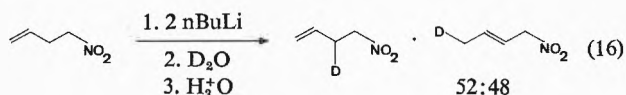
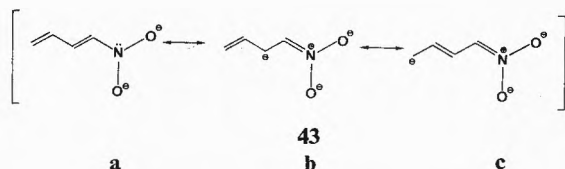
Ar	R	Ar	R ¹	R ²
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H
1-naphthyl	<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	H
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
4-ClC ₆ H ₄	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	
		1-naphthyl	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	H
		4-CH ₃ OC ₆ H ₄	3,4-(OCH ₂ O) ₂ C ₆ H ₃	H
		4-ClC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	H
		4-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
		C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH=CH	H

tion to enones ($\rightarrow$ **40**, **41**, 50–65%) and to nitro-olefins ($\rightarrow$ **42**, 65, 85%); some of these reactions can be performed titrimetrically, using the deep red colour of the dianions as indicator. Other electrophiles such as epoxides (too low reactivity), trimethylsilyl chloride, and acylating agents (attack on oxygen of **34a**?) either do not yield any products at all, or give polymeric materials [88, 139].

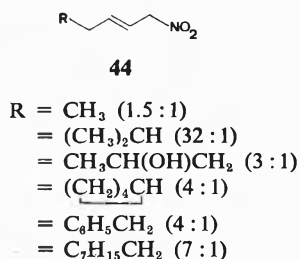


3. 1-Nitrobutadiene Dianion **34b**

4-Nitro-1-butene, when treated with two equivalents of *n*-butyl lithium in the presence of HMPA, is doubly deprotonated [140] to the dilithio derivative of a dianion **34b**, three further resonance forms of which are shown in **43**; deuterium quenching gives an approximately equal mixture of deuterated isomers (Equation 16, and see **43b** and **c**).

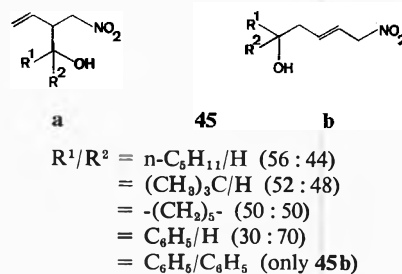


Alkylations of **34b** occur preferentially at the δ -position in yields of 55–75%; the degree of such terminal preference is given in **44**.

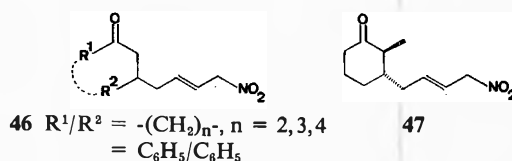


Hydroxyalkylations, on the other hand, show little ambidoselectivity when carried out under conditions of kinetic control (low temperature quenching), giving **45a** and **b** in yields of 60–80%. If however, the reaction mixtures are allowed to warm to room temperature, δ -preferences is greatly enhanced; cyclohexanone and benzaldehyde both then give β/δ ratios of 1 : 9, with

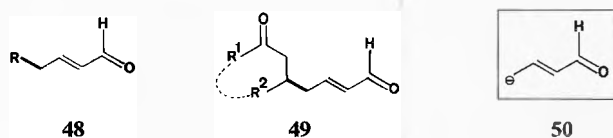
no diminution in yield. This proves the reversibility [141] of the addition of **34b** to carbonyl groups, and further emphasises the unusual stability of this dianion (see the dienamine form **43a**).



With enones, we could isolate only products of conjugate addition from the δ -position, giving **46** in yields of 45–70%. Additionally, the primary adduct from cyclohexenone could be trapped with iodomethane to give **47** (enolate trapping, see ref. in [105]).

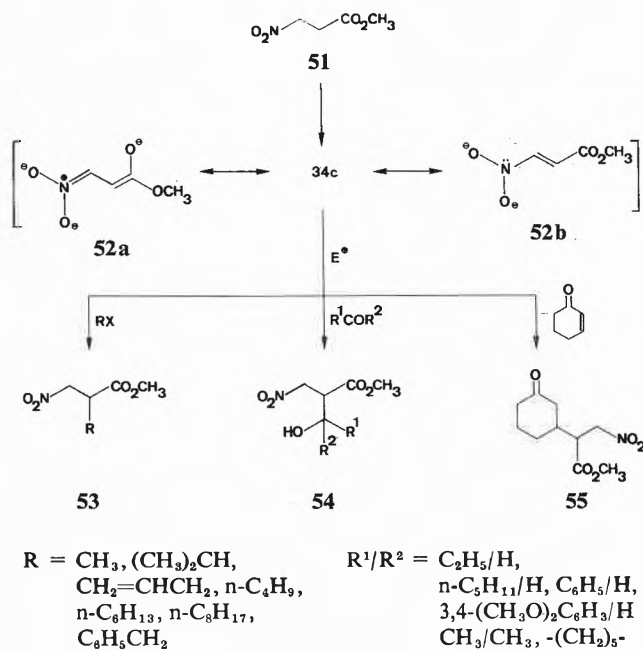


Adducts of type **46** and **47** have been subjected to conditions of the *Nef* reaction ($\text{TiCl}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, see Table 4) to give α, β -unsaturated aldehydes **48** and 1,7-ketoaldehydes **49** respectively; the dianion **34b** may therefore be considered as synthetically equivalent with the enolate **50** of crotonaldehyde, reacting at the δ -position (E^4 synthon).

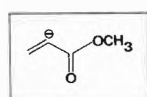
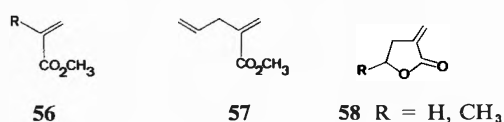


4. Methyl-3-Nitropropanoate Dianion **34c**

Treatment of methyl-3-nitropropanoate **51** with two equivalents of lithium diisopropylamide in THF/HMPA (5 : 1) at -78°C generates a clear pale yellow solution of dilithio dianion [108] **34c**, with the nitronate-enolate resonance form **52a** probably contributing more to the overall hybrid than the enamine form **52b**. In common with the other α, β -doubly deprotonated compounds, this dianion combines with electrophiles at the carbon atom which underwent the later deprotonation (*Hausser's Rule* [142]). In other words, **34c** has the chemical behaviour of the inaccessible enolate of methyl 3-nitropropanoate, the nitro group being "protected" here as its nitronate anion [143]. Some products of alkylation ($\rightarrow$ **53**, 70–85%), hydroxyalkylation ($\rightarrow$ **54**, 30–60%), and *Michael* addition ($\rightarrow$ **55**, 35%) are shown.



Alkylation proceeds well, even with 2-iodopropane, to give products which can be induced to eliminate nitrous acid, yielding 2-substituted acrylate esters such as **56**; of the wide range of bases tested, only 1,4-diazabicyclo [4.3.0] non-4-ene (DBN) [144] is successful, and, remarkably, α -allylated **53** does not undergo further conjugation, but rather is isolated as **57**. The yields in nine cases of this elimination range from 65–90%. Alkylation with vinyl ether-protected 1,2-halohydrins, acid-catalysed lactonisation, and nitrous acid elimination leads to the α -methylene- γ -lactones **58** in modest yields. This alkylation-elimination sequence shows that the dianion **34c** is, *inter alia*, synthetically equivalent with **59** [145]. In addition, the monoalkylated compounds **53** readily undergo a second double deprotonation and alkylation to give, for example, **60a** and **b**.

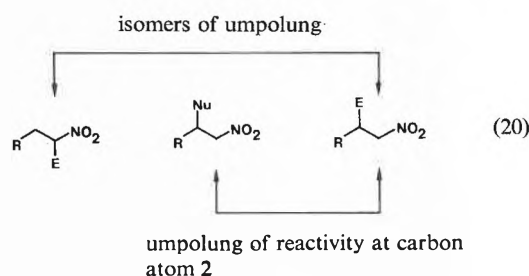
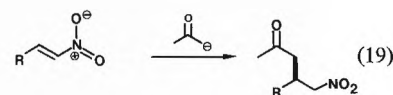
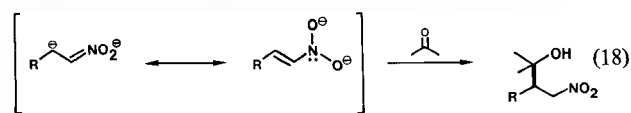
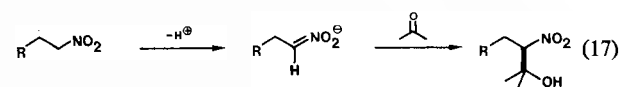


The primary adducts with carbonyl compounds are apparently formed reversibly. We conclude this from the observation that **54** can only be isolated in the quoted yields by low-temperature quenching; for example, quenching of the benzaldehyde adduct after five hours at -78°C gives the aldol product in 91% yield, whereas stirring at room temperature overnight

results in no observable reaction, the components being re-isolated unchanged. Additionally, benzophenone is unreactive under all conditions tried.

5. Synthetic Implications of α, β -Double Deprotonation in Nitroethane Derivatives

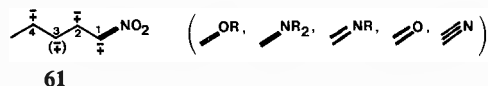
Inspection and comparison of Equations (17), (18), and (19) demonstrates that three entirely different structural types are available from precursors with the same carbon skeletons and functionality patterns but at different levels of oxidation. Acetone combines as an electrophile with the nitronate anion to give a 1,2-nitroalcohol, and with the dianion derivative to give an isomeric 1,3-nitroalcohol, while as its nucleophilic enolate it adds to a nitro-olefin to give a 4-nitroketone. The reactions of **34b** in Chapter G4 illustrate the vinylogous extension of this principle. In (20), we see that the novel dianion reagents **34** are nitro-olefins with reactivity umpolung, having undergone a shift of the familiar attack of electrophiles at the 1-position to the 2-position of the nitroethyl moiety.



H. Conclusions and Future Trends

The ready access to silyl nitronates and to α, α - and α, β -doubly deprotonated nitroalkanes described here should considerably increase the synthetic value of aliphatic nitrocompounds. The recent improvements in conditions for conjugate addition to nitro-olefins, and for non-connective modes of preparation and functional group interconversions with nitroalkanes, will enhance such utility even further. This present survey has attempted to demonstrate that aliphatic nitrocompounds are unique in that they appear to be amenable to both nucleophilic and electrophilic attack

at each contiguous carbon atom of their skeleton, **61**-E³/N³ attack is under active investigation in our laboratories.



Recalling the functional group equivalence of the nitro group with hydroxyl, amino, imino, carbonyl, and nitrile, and the resulting possibilities of reactivity umpolung (Scheme 4), the question provocatively posed in the title may well receive an affirmative answer in the near future.

Acknowledgements:

We gratefully acknowledge financial support of the work done at Giessen by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischen Industrie. We thank Frl. R. Pfister for her most competent help in preparing the manuscript. E.W. Colvin wishes to express his appreciation to the CIBA-GEIGY Fellowship Trust for the award of a Senior Fellowship, and to the University of Glasgow for leave of absence.

Literature

- 1 a O. v. Schickh, G. Apel, H.G. Padeken, H. H. Schwarz and A. Segnitz: in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, Vol. X/1, Thieme, Stuttgart 1971.
- b G. Baumeier: in Methodicum Chemicum, Vol. 6 (C-N-Verbindungen), Thieme, Stuttgart, 1974; Academic Press, New York, N.Y., 1976.
- c P.A.S. Smith, "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", Vol II, W.A. Benjamin, Inc. New York 1966.
- d H. Feuer in S. Patai: The Chemistry of the Nitro- and Nitroso-Groups, Parts 1 and 2, Wiley-Interscience, New York 1969/70.
- e T. Urbanski: Synthesis 1974, 613.
- f N. Kornblum, Angew. Chem. 87 (1975) 797; Internat. Edn. p. 734; Organic Reactions, 12 (1962) 101.
- g R. Gottschlich: Merck-Kontakte 2/76/9.
- 2 F. R. Stermitz, F.A. Norris and M. C. Williams: J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 4599.
- 3 J. Vrkoč and K. Ubik: Tetrahedron Lett. 1974, 1463.
- 4 S. B. Soloway, A. C. Henry, W. D. Kollmeyer, W. M. Padgett, J. E. Powell, S. A. Roman, C. H. Tieman, R. A. Corey, and C. A. Horne: Abstracts of Fourth International Congress of Pesticide Chemistry, (IUPAC), Zürich, 1978, p. II 4.
- 5 J. W. Zubrick, B. I. Dunbar and H. D. Durst: Tetrahedron Lett. 1975, 71.
- 6 G. Gelbard and S. Colonna: Synthesis 1977, 113.
- 7 K. Baum, D.A. Lerdal and J. S. Horn: J. Org. Chem. 43 (1978) 203.
- 8 H. Feuer: "The Alkyl-Nitrate-Nitration of Active Methylene Compounds", A.C.S. Symposium Series, No. 22, Washington, D.C., 1976, p. 160; A. I. Fetell and H. Feuer: J. Org. Chem. 43 (1978) 497; H. Feuer and L. F. Spinicelli: J. Org. Chem. 41 (1976) 2981; H. Feuer and H. Friedman: J. Org. Chem. 40 (1975) 187; H. Feuer and R. P. Monter: J. Org. Chem. 34 (1969) 991.
- 9 M. E. Sitzmann, L. A. Kaplan and I. Angres: J. Org. Chem. 42 (1977) 563.
- 10 I. Sh. Shvarts, V. V. Yarovenko, M. K. Krayushkin, S. S. Novikov and V. V. Sevost'yanova: Izv. Acad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1976, 1674.
- 11 P. E. Pfeffer and L. S. Silbert: Tetrahedron Lett. 1970, 699.
- 12 G. B. Bachmann and T. F. Biermann: J. Org. Chem. 35 (1970) 4229.
- 13 E. Keinan and Y. Mazur: J. Org. Chem. 42 (1977) 844.
- 14 K. A. Petrov, V. A. Chazov, I. V. Pastukhova and N. N. Bogdanov: Zh. Obshch. Khim. 46 (1976) 1246.
- 15 C. H. Robinson, L. Milewich and P. Hofer: J. Org. Chem. 31 (1966) 524.
- 16 M. W. Barnes and J. M. Patterson: J. Org. Chem. 41 (1976) 733.
- 17 V. Jäger and H. J. Günther: Angew. Chem. 89 (1977) 253; Internat. Edn. p. 246.
- 18 G. A. Olah and M. Nojima: Synthesis 1973, 785.
- 19 J. Tuillon and R. Perrot: Helv. Chim. Acta 61 (1978) 558.
- 20 J. Pfab: J. C.S. Chem. Commun. 1977, 766.
- 21 S. G. Zlotin, M. M. Krayushkin, V. V. Sevost'yanova and S. S. Novikov: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1977, 2286, 2362.
- 22 J. Melton and J. E. McMurry: J. Org. Chem. 40 (1975) 2138.
- 23 J. M. Larkin and K. L. Kreuz: J. Org. Chem. 36 (1971) 2574.
- 24 G. B. Bachman and R. J. Maleski: J. Org. Chem. 37 (1972) 2810; R. H. Wollenberg and S. J. Miller: Tetrahedron Lett. 1978, 3219.
- 25 R. O. Hutchins, D. Rotstein, N. Natale and J. Fanelli: J. Org. Chem. 41 (1976) 3328.
- 26 W. Lehnert: Synthesis 1976, 827; A. I. Meyers and J. C. Sircar: J. Org. Chem. 32 (1967) 4134.
- 27 H. J. Dauben, Jr., H. J. Ringold, R. H. Wade and A. G. Anderson, Jr.: J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 2359; H. J. Dauben, Jr., H. J. Ringold, R. H. Wade, D. L. Pearson and A. G. Anderson, Jr.: Org. Synth. Coll. Vol. IV (1963) 221; R. K. Hill, J. A. Joule and L. J. Loeffler: J. Amer. Chem. Soc. 84 (1962) 4951; J. F. Knifton: J. Org. Chem. 40 (1975) 519; C. Grundmann and W. Ruske: Chem. Ber. 86 (1953) 939; M. Joseph, T. Leigh and M. L. Swain: Synthesis 1977, 459; R. J. Sundberg and P. A. Bukowick: J. Org. Chem. 33 (1968) 4098; E. Kaji, H. Kohno and S. Zen: Bull. Chem. Soc. Jap. 50 (1977) 928; S. Zen and E. Kaji: Bull. Chem. Soc. Jap. 43 (1970) 2277; E. Kaji and S. Zen: Bull. Chem. Soc. Jap. 46 (1973) 337; S. Zen, Y. Takeda, A. Yasuda and S. Umezawa: Bull. Chem. Soc. Jap. 40 (1967) 431; S. Zen and A. Nishikai: Bull. Chem. Soc. Jap. 42 (1969) 1761.
- 28 E. McDonald and R. T. Martin: Tetrahedron Lett. 1977, 1317; E. J. Corey, N. H. Andersen, R. M. Carlson, J. Paust, E. Vedejs, I. Vlittas and R. E. K. Winter: J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 3245; E. J. Corey, I. Vlittas, N. H. Andersen and K. Harding: J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 3247, 5947; W. Hüchel and M. Blohm: Liebigs Ann. Chem. 502 (1933) 114; C. Shin, Y. Kosuge, M. Yamaura and J. Yoshimura: Bull. Chem. Soc. Jap. 51 (1978) 1137.
- 29 H. H. Wassermann, M. J. Hearn, B. Haveaux and M. Thyges: J. Org. Chem. 41 (1976) 153.
- 30 J. R. Butterick and A. M. Unrau: J. C.S. Chem. Commun. 1974, 307.
- 31 Y. Maki, H. Sugiyama, K. Kikuchi and S. Seto: Chem. Lett. 1975, 1093.
- 32 Y. Watanabe, T. Mitsudo, M. Yamashita and Y. Takegami: Bull. Chem. Soc. Jap. 48 (1975) 1478.
- 33 J. E. Baldwin, S. B. Haber, C. Hoskins and L. I. Kruse: J. Org. Chem. 42 (1977) 1239.
- 34 N. Kornblum and L. Fishbein: J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 6266.
- 35 F. F. Blicke, N. J. Doorenbos and R. H. Cox: J. Am. Chem.

- Soc. 74 (1952) 2924;
W. C. Gakenheimer and W. H. Hartung: J. Org. Chem. 9 (1944) 85.
- 36 *E. W. Colvin and D. Seebach*: J. C. S. Chem. Commun. 1978, 689.
- 37 *K. Torssell and O. Zeuthen*: Acta Chem. Scand.: B32 (1978) 118.
- 38 *M. V. Kashutina, S. L. Ioffe and V. A. Tartakovskii*: Doklady Acad. Nauk. SSSR 218 (1974) 109.
- 39 *J. F. Knifton*: J. Org. Chem. 38 (1973) 3296.
- 40 *J. R. Hanson*: Synthesis 1974, 1;
J. R. Hanson and T. D. Organ: J. Chem. Soc. (C) 1970, 1182;
J. R. Hanson and E. Premuzic: Tetrahedron Lett. 1966, 5441;
J. R. Hanson and E. Premuzic: Tetrahedron 23 (1967) 4105;
A. Hassner and C. Heathcock: J. Org. Chem. 29 (1964) 1350.
- 41 *H. H. Baer and W. Rank*: Canad. J. Chem. 50 (1972) 1292.
- 42 *P. A. Wehrli and B. Schaer*: Synthesis 1977, 649.
- 43 *Y. Komeichi, S. Tomioka, T. Iwasaki and K. Watanabe*: Tetrahedron Lett. 1970, 4677.
- 44 *O. L. Chapman, A. A. Griswold, E. Hoganson, G. Lenz and J. Reasoner*: Pure Appl. Chem. 9 (1964) 585;
J. Saito, M. Takami and T. Matsuura: Tetrahedron Lett. 1975, 3155.
- 45 *P. J. Moles and S. T. Reid*: Tetrahedron Lett. 1976, 2283.
- 46 *C. Shin, H. Narukawa, M. Yamaura and J. Yoshimura*: Tetrahedron Lett. 1977, 2147.
- 47 *T. D. Lee and J. F. W. Keana*: J. Org. Chem. 41 (1976) 3237;
J. B. Neilands and P. Azari: Acta Chem. Scand. 17 Suppl. I (1963) 190;
S. Rogers and J. B. Neilands: Biochemistry 2 (1963) 6.
- 48 *A. Hassner and J. Larkin*: J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 2181;
H. O. Larson and E. K. W. Wat: J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 827;
F. R. Stermitz and D. W. Neiswander: Tetrahedron 31 (1975) 655;
S. T. Reid and J. N. Tucker: J. C. S. Chem. Commun. 1971, 1609.
- 49 *E. Buehler and G. B. Brown*: J. Org. Chem. 32 (1967) 265.
- 50 *A. Hassner and D. R. Fitchmun*: Tetrahedron Lett. 1966, 1991.
- 51 *R. F. C. Brown, V. M. Clark and A. Todd*: Proc. Chem. Soc., London 1957, 97;
J. J. Tufariello, J. J. Tegler, S. C. Wong and S. A. Ali: Tetrahedron Lett. 1978, 1733 [synthesis of ($\pm$)-cocaine].
- 52 *M. Yamashita, K. Mizushima, Y. Watanabe, T. Mitsudo and Y. Takegami*: J. C. S. Chem. Commun. 1976, 670.
- 53 *M. Yamashita, Y. Watanabe, T. Mitsudo and Y. Takegami*: Tetrahedron Lett. 1976, 1585.
- 54 *T. Mukaiyama and T. Hoshino*: J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 5339;
A. Barco, S. Benetti, G. P. Pollini, B. Veronesi, P. G. Baraldi, M. Guarneri and C. B. Vincentini: Synth. Commun. 8 (1978) 219.
- 55a *P. A. Wehrli and B. Schaer*: J. Org. Chem. 42 (1977) 3956;
 b *J. M. Lalancette, A. Frêche, J. R. Brindle and M. Laliberté*: Synthesis 1972, 526.
- 56a *H. Bhagwatheeswaran, S. P. Gaur and P. C. Jain*: Synthesis 1976, 615;
 b *E. Kaji, H. Kohno and S. Zen*: Bull. Chem. Soc. Jap. 50 (1977) 928.
- 57 *H. B. Hass and M. L. Bender*: Org. Syntheses, Coll. Vol. IV, 1963, p. 932.
- 58 *W. E. Noland*: Chem. Rev. 55 (1955) 137.
- 59 *M. Langrenée*: C. R. Acad. Sci. Ser. C 284 (1977) 153.
- 60 *D. St. C. Black*: Tetrahedron Lett. 1972, 1331.
- 61 *R. M. Jacobsen*: Tetrahedron Lett. 1974, 3215.
- 62 *A. Mitra*: The Synthesis of Prostaglandins, Wiley Interscience, New York 1977.
- 63 *S. Ranganathan, D. Ranganathan and A. K. Mehrotra*: J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 5261.
- 64 *J. Bagli and T. Bogri*: Tetrahedron Lett. 1972, 3815.
- 65 *P. Dubs and R. Stüssi*: Helv. Chim. Acta 61 (1978) 990;
 for the use of barium hydroxide as base, see *L. Benzing and M. B. Perry*: Canad. J. Chem. 56 (1978) 691.
- 66 *J. E. McMurry*: Acc. Chem. Res. 7 (1974) 281;
J. E. McMurry and J. Melton: J. Org. Chem. 38 (1973) 4367.
- 67 *J. E. McMurry and J. Melton*: J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 5309;
T.-L. Ho and C. M. Wong: Synthesis 1974, 196.
- 68 *R. Kirchhoff*: Tetrahedron Lett. 1976, 2533.
- 69 *Y. Atika, M. Inba, H. Uchida and A. Ohta*: Synthesis 1977, 792.
- 70 *Th. Severin and D. König*: Chem. Ber. 107 (1974) 1499 and ref. therein.
- 71 *H. Shechter and F. T. Williams*: J. Org. Chem. 27 (1962) 3699.
- 72 *F. S. Alvarez and D. Wren*: Tetrahedron Lett. 1973, 569.
- 73 *F. Kienzle, G. W. Holland, J. L. Jernow, S. Kwoh and P. Rosen*: J. Org. Chem. 38 (1973) 3440.
- 74 *A. H. Pagano and H. Shechter*: J. Org. Chem. 35 (1970) 295.
- 75 *J. E. McMurry, J. Melton and H. Padgett*: J. Org. Chem. 39 (1974) 259.
- 76 *P. Dubs and H.-P. Schenk*: Helv. Chim. Acta 61 (1978) 984.
- 77 *J. R. Williams, L. R. Unger and R. H. Moore*: J. Org. Chem. 43 (1978) 1271.
- 78 *P. A. Bartlett, F. R. Green III and T. R. Webb*: Tetrahedron Lett. 1977, 331.
- 79 *N. Kornblum and P. A. Wade*: J. Org. Chem. 38 (1973) 1418.
- 80 *E. Keinan and Y. Mazur*: J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 3861.
- 81 *J. L. Hogg, T. E. Goodwin and D. W. Nave*: Org. Prep. Proced. Int. 10 (1978) 9.
- 82 *H. Lerche, D. König and Th. Severin*: Chem. Ber. 107 (1974) 1509.
- 83 Unpublished observations in our laboratories at the ETH and in Giessen: *A. K. Beck, E. W. Colvin, V. Ehrig, J. Gonnemann, R. Henning, M. S. Hoekstra, F. Lehr, G. Protschuk and T. Weller*.
- 84 *D. Seebach, V. Ehrig, H. F. Leitz and R. Henning*: Chem. Ber. 108 (1975) 1946.
- 85 *H. Newmann and R. B. Angier*: J. C. S. Chem. Commun. 1969, 369;
S. Kumazawa, T. Sakakibara, R. Sudoh and T. Nakagawa: Angew. Chem. 85 (1973) 992; Internat. Edn. p. 921.
N. A. Sokolov, I. G. Tishchenko and N. V. Kovganko: Zh. Org. Khim. 14 (1978) 517;
 see also *H. H. Baer and C. B. Madumelu*: Canad. J. Chem. 56 (1978) 1177.
- 86 *L. G. Donaruma and M. L. Huber*: J. Org. Chem. 21 (1956) 965.
- 87 *D. Seebach, H. F. Leitz and V. Ehrig*: Chem. Ber. 108 (1975) 1924.
- 88 Dissertation *R. Henning*, Justus-Liebig-Universität Giessen, 1978.
- 89 *J. W. Patterson and J. E. McMurry*: J. C. S. Chem. Commun. 1971, 488.
- 90 *D. Seebach, M. S. Hoekstra and G. Protschuk*: Angew. Chem. 89 (1977) 334; Internat. Edn. p. 321.
- 91 *S. Danishefsky, M. P. Prisbylla and S. Hiner*: J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 2918.
- 92 *H. Paulsen and W. Greve*: Chem. Ber. 107 (1974) 3013.
 cf. a similar process with trialkyl phosphites, *W. E. Krueger, M. B. McLean, A. Rizwaniuk, J. R. Maloney, G. L. Behlfer and B. E. Boland*: J. Org. Chem. 43 (1978) 2877 see also.
- 93 *Th. Severin, I. Bräutigam and K. H. Bräutigam*: Chem. Ber. 110 (1977) 1669.
- 94 *N. Ono, R. Tamura, J. Hayami and A. Kaji*: Chem. Letters 1977, 189.
- 95 *P. Bakuzis, M. L. F. Bakuzis and T. F. Weingartner*: Tetrahedron Lett. 1978, 2371.

- 96 N. Kornblum and L. Cheng: *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2944.
- 97 N. Kornblum, S. D. Boyd, H. W. Pinnick and R. G. Smith: *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4316.
- 98 N. Kornblum, S. C. Carlson and R. G. Smith: *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 289.
- 99 M. Benn and A. C. M. Meesters: *J.C.S. Chem. Commun.* 1977, 597.
- 100 M. Miyashita, T. Kumazawa and A. Yoshikoshi: *J.C.S. Chem. Commun.* 1978, 362.
- 101 D. Seebach and F. Lehr: *Angew. Chem.* 88 (1976) 540; *Internat. Edn.* p. 505.
- 102 H. F. Ebel: «Die Acidität der C—H-Säuren», Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969;
F. G. Bordwell, N. R. Vanier, W. S. Matthews, J. B. Hendrickson and P. L. Skipper: *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7160.
- 103 A. J. Kresge: *Can. J. Chem.* 52 (1974) 1897 and ref. therein.
- 104 A. K. Hoffmann, A. M. Feldman and E. Gelblum: *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 646;
S. Wawzonek and J. V. Kempf: *J. Org. Chem.* 38 (1973) 2763.
- 105 D. Seebach and K.-H. Geiss: *J. Organomet. Chem. Library I* (1976) 1.
- 106 B. L. Burt, D. J. Freeman, P. G. Gray, R. K. Norris and D. Randles: *Tetrahedron Lett.* 1977, 3063;
D. J. Girdler and R. K. Norris: *ibid.* 1975, 2375.
- 107a S. J. Etheredge: *Tetrahedron Lett.* 1965, 4527;
b S. Gabriel: *Chem. Ber.* 36 (1903) 570.
- 108 D. Seebach, R. Henning, F. Lehr and J. Gonnermann: *Tetrahedron Lett.* 1977, 1161.
- 109 Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh and A. Suzuki: *Synthesis* 1976, 616.
- 110 T. Mitsuyasu and J. Tsuji: *Tetrahedron* 30 (1974) 831.
- 111 J. Mathieu and J. Weill-Raynal: «Formation of C—C Bonds», Vol. II, S. 149–151, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 112 H. L. Finkbeiner and G. W. Wagner: *J. Org. Chem.* 28 (1963) 215;
M. Stiles and H. L. Finkbeiner: *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 505.
- 113 For preparation of RCOCN, see E. C. Taylor, J. G. Andrade, K. C. John and A. McKillop: *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2280;
F. Pochat: *Tetrahedron Lett.* 1977, 3813;
K. E. Koenig and W. P. Weber: *Tetrahedron Lett.* 1974, 2275;
M. E. Childs and W. P. Weber: *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3486;
J. F. Normant and C. Piechucki: *Bull. Soc. Chim. France* 1972, 2402.
- 114 D. C. Baker and S. R. Putt: *Synthesis* 1978, 478.
- 115 J. Gosteli: *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1980;
see also ref. 1a, p. 166.
- 116 L. Henry: *Compt. Rend.* 120 (1895) 1265.
- 117 For use of fluoride ion as base, see G. Hesse and V. Jäger: *Annalen* 740 (1970) 79, 85.
- 118 H. J. Dauben, Jr., H. J. Ringold, R. H. Wade, D. L. Pearson and A. G. Anderson, Jr.: *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 1963, 221;
W. E. Noland: *ibid.* Coll. Vol. V, 1973, 833.
- 119 A. Dornow and M. Gellrich: *Annalen* 594 (1955) 177.
- 120a S. B. Bowlus: *Tetrahedron Lett.* 1975, 3591;
b J. Michel and E. Henry-Basch: *C.R. Acad. Sc. Paris* 262 (1966) 1274.
- 121 C. D. Bedford and A. T. Nielsen: *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2460.
- 122 Th. Severin, I. Bräutigam and K.-H. Bräutigam: *Chem. Ber.* 109 (1976) 2897;
Th. Severin, P. Adhikary and I. Bräutigam: *ibid.* p. 1179;
see also G. Büchi and C.-P. Mak: *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1784.
- 123 G. Pitacco, R. Toso, E. Valentin and A. Risaliti: *Tetrahedron* 32 (1976) 1757 and ref. therein;
G. Pitacco and E. Valentin: *Tetrahedron Lett.* 1978, 2339.
- 124 V. Ehrig and D. Seebach: *Chem. Ber.* 108 (1975) 1961.
- 125 F. P. Colonna, E. Valentin, G. Pitacco and A. Risaliti: *Tetrahedron* 29 (1973) 3011;
H. Feuer, A. Hirschfeld and E. D. Bergmann: *ibid.* 24 (1968) 1187.
- 126 T. Yanami, M. Kato and A. Yoshikoshi: *J.C.S. Chem. Commun.* 1975, 726;
T. Yanami, M. Kato, M. Miyashita, A. Yoshikoshi, Y. Itagaki and K. Matsuura: *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2779;
S. Hoz, M. Albeck and Z. Rappoport: *Synthesis* 1975, 162;
I. Belsky: *J.C.S. Chem. Commun.* 1977, 237;
F. G. Cowherd, M.-C. Doria, E. Galeazzi and J. M. Muchowski: *Canad. J. Chem.* 55 (1977) 2919;
for use of phosphine catalysts, see D. A. White and M. M. Baizer: *Tetrahedron Lett.* 1973, 3597.
- 127 S. Colonna, H. Hiemstra and H. Wynberg: *J.C.S. Chem. Commun.* 1978, 238.
- 128 D. Seebach, H.-O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. DuPreez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nüssler, H.-A. Oei and M. Schmidt: *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 301.
- 129 M. Miyashita, T. Yanami and A. Yoshikoshi: *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4679;
see also P. A. Grieco and Y. Ohfuné: *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2720.
- 130 A. K. Beck, M. S. Hoekstra and D. Seebach: *Tetrahedron Lett.* 1977, 1187.
- 131 X-ray structure determination of **31 b** derived from cycloheptanone shows that the two rings are *cis*-fused: R. E. Davis, unpublished results (University of Texas at Austin).
- 132 G. A. McAlpine, R. A. Raphael, A. Shaw, A. W. Taylor and H. J. Wild: *J.C.S. Chem. Commun.* 1974, 834;
J. C. S. Perkin I 1976, 410.
- 133 R. V. Stevens, in «The Total Synthesis of Natural Products», ed. J. ApSimon, Vol. 3, p. 439 ff., Wiley-Interscience, 1977;
G. Pitacco, A. Risaliti, M. L. Trevisan and E. Valentin: *Tetrahedron* 33 (1977) 3145.
- 134 E. J. Corey, I. Vlattas and K. Harding: *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 535.
- 135 M. Marx, F. Marti, J. Reisdorff, R. Sandmeier and S. Clark: *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6754.
- 136 J. Lehmann, «Chemie der Kohlenhydrate», pp 75–77, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- 137 M. E. Kurz and R. T. Y. Chen: *J.C.S. Chem. Commun.* 1976, 968;
see also J.-P. Bégue, C. Pardo and J. Sansoulet: *J. Chem. Res. (S)* 1978, 52.
- 138 R. Henning, F. Lehr and D. Seebach: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2213.
- 139 D. Seebach, R. Henning and J. Gonnermann: *Chem. Ber.* in press.
- 140 D. Seebach, R. Henning and F. Lehr: *Angew. Chem.* 90 (1978) 479.
- 141 See also B. Renger and D. Seebach: *Chem. Ber.* 110 (1977) 2334.
- 142 E. M. Kaiser, J. D. Petty and P. L. A. Knutson: *Synthesis* 1977, 509.
- 143 D. H. R. Barton, R. H. Hesse, C. Wilshire and M. M. Pechet: *J.C.S. Perkin I* 1977, 1075.
- 144 H. Oediger, F. Möller and K. Eiter: *Synthesis* 1972, 591.
- 145 For direct generation and use, see J. P. Marino and D. M. Floyd: *Tetrahedron Lett.* 1975, 3897.

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.

Ternary Surface Complexes

2. Complex Formation in the System Silica-Cu(II)-2,2' Bipyridyl *

Preliminary Communication

Alain C. M. Bourg **, Stefan Joss and Paul W. Schindler

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern (Switzerland)

Abstract

The adsorption of Cu(II) at the silica-water interface in the presence of 2,2'-bipyridyl (bipy) can be explained in terms of formation of ternary surface complexes $(\text{Si-O})_n\text{Cu}(\text{bipy})_k^{(2-n)+}$ where $(n, k) = (1, 1), (1, 2)$ and $(2, 1)$. The surface complexes formed with $\text{Cu}(\text{bipy})_k^{2+}$ are markedly more stable than those formed with $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$.

In a previous paper [1] we reported evidence of the formation of the ternary surface complexes $(\text{Si-O})\text{Cu}(\text{en})^+$ and $(\text{Si-O})_2\text{Cu}(\text{en})^0$ (en: ethylenediamine). As in the related system oxalate-Cu(II)-en [2], the stability constants of these ternary or "mixed" complexes could be obtained by decreasing the formation constants of the binary complexes $(\text{Si-O})\text{Cu}^+$ and $(\text{Si-O})_2\text{Cu}^0$ by factors governed mostly by statistics. As a consequence of this statistical control we noted [1] that the adsorption of Cu(II) at the oxide-water interface is impeded by addition of the dissolved ligand. Recent investigations [3-6] actually report numerous examples for impediment or even prevention of metal ion adsorption by dissolved ligands.

Studies on the stability of ternary complexes in solution [2, 7] have shown that $\text{Cu}(\text{bipy})^{2+}$ (bipy: 2,2'-bipyridyl) exhibits a higher affinity for oxygen donor ligands (such as oxalate) than $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$. One would thus expect that the ternary surface complexes $(\text{Si-O})_n\text{Cu}(\text{bipy})_k^{(2-n)+}$ are more stable than the corresponding binary complexes $(\text{Si-O})_n\text{Cu}^{(2-n)+}$. Such an enhanced stability of the ternary surface complexes should in turn result in an enhancement of the adsorption of Cu(II) at oxide surfaces upon addition of bipy.

The present paper reports the results of a study of the effect of bipy on the adsorption of Cu(II) at the silica-water interface. It offers, to our knowledge, the first quantitative interpretation of enhancement of metal ion adsorption by dissolved ligands.

Experimental

(a) Survey: Samples of 2.40 g of silica were introduced in 50 ml of solutions of the composition $[\text{Cu(II)}]_{\text{total}} = 1.884 \times 10^{-4} \text{ M}$,

* Received December 8, 1978

** Dr. A. C. M. Bourg, Institut für anorganische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

$[\text{bipy}]_{\text{total}} = Qx[\text{Cu}]_{\text{total}}$ (with $Q = 0.45, 0.9$ and 1.8 for different sets of experiments). The experiments were performed in 0.1 M NaNO_3 . The solutions were then brought to appropriate $\log [\text{H}^+]$ values by addition of 10 ml of solutions of NaOH or HNO_3 . The suspensions were equilibrated for a period of 30 min. at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ after which $[\text{H}^+]$ was obtained from emf measurements with a glass electrode. The suspensions were protected from atmospheric carbon dioxide by bubbling purified and pre-saturated nitrogen. In order to control the liquid junction potential, the connection between the test solution and the reference electrode was made by a "Wilhelm"-type salt bridge [8, 9]. The supernatant liquid was decanted after centrifugation and the total amount of Cu(II) adsorbed was obtained as detailed earlier [1]. The adsorption of Cu in the absence of bipy was measured as described previously [10].

On the basis of our experience with en it was assumed that adsorption of bipy at silica is negligible under the chosen experimental conditions.

(b) Materials: Silica "Aerosil 300", from Degussa (BET specific surface $S = 248 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$) was used without further treatment. The total amount C_0 of reactive surface OH groups was determined as described previously [11]: $C_0 = 0.73 \text{ mole/kg}$ (0.1 M NaNO_3). This corresponds to a density of $1.77 \text{ OH groups}/100 (\text{\AA})^2$. Under the experimental conditions chosen only a very small fraction of C_0 is used for the formation of surface complexes. However, deprotonation according to:



must be taken into account. The empirical equation

$$\log \langle \text{Si-O}^- \rangle = (-\log [\text{H}^+] - 10.19)/3.27 \quad (2)$$

was obtained from potentiometric titration of the silica sample.

(c) The acidity constant of Hbipy^+ and the stability constants of $\text{Cu}(\text{bipy})_k$ complexes are listed in Table 1.

Table 1: Auxiliary Equilibrium Constants *

Stability constants of Cu(II)-bipy complexes	Acidity constant of 2,2'-bipyridyl (bipy)
$\log \beta_1 = 8.0$	
$\log \beta_2 = 13.60$	$\log K_a = 4.49$
$\log \beta_3 = 17.08$	

* From Anderegg [12] (20°C , 0.1 M NaNO_3).

Results and Discussion

As expected the presence of bipy modifies dramatically the speciation (dissolved—adsorbed) of Cu(II), the adsorption of Cu starting to occur at lower $-\log [\text{H}^+]$ values (Fig. 1). This change in the adsorption behaviour of Cu(II) indicates that Cu-bipy complexes are respon-

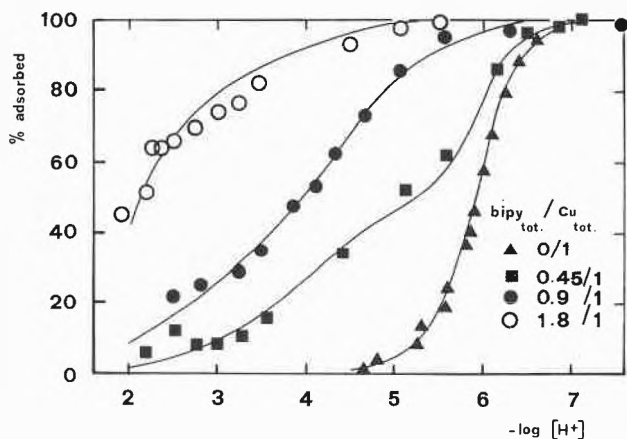
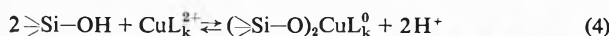


Fig. 1: Adsorption of Cu(II) (0.1 M NaNO₃, 25°C) at silica as a function of log [H⁺]. The curves correspond to calculations using equation (7) and the constants given in Table 2.

sible for the surface reactions. The pertinent surface equilibria are:



$$*K_1^s(\text{CuL}_k) = \frac{\{(\text{>Si-O})\text{CuL}_k^+\} [\text{H}^+]}{\{>\text{Si-OH}\} [\text{CuL}_k^{2+}]} \quad (3a)$$



$$*\beta_2^s(\text{CuL}_k) = \frac{\{(\text{>Si-O})_2\text{CuL}_k^0\} [\text{H}^+]^2}{\{>\text{Si-OH}\}^2 [\text{CuL}_k^{2+}]} \quad (4a)$$

[]: Concentrations of species in the aqueous phase (mole/dm³)

{ }: Concentrations of surface species (mole/kg)

where L = 2,2'-bipyridyl and k = 0, 1 or 2. The percentage of Cu(II) species adsorbed is then given by:

$$\% \text{ Cu}_{\text{adsorbed}} = \frac{100 \frac{A}{V} \sum_{n=1}^2 \sum_{k=0}^2 \{(\text{>Si-O})_n \text{CuL}_k^{(2-n)+}\}}{[\text{Cu}]_{\text{total}} + \frac{A}{V} \{ \text{Cu} \}_{\text{total}}} \quad (5)$$

where A is the weight of silica (kg) and V the volume of the solution (dm³). Defining the ratio:

$$R_{n,k} = \frac{*\beta_n^s(\text{CuL}_k)}{*\beta_n^s(\text{Cu})} \quad (6)$$

(where n = 1 or 2 and k = 0, 1 or 2) and using equations (3a) and (4a), equation (5) transforms into:

$$\% \text{ Cu}_{\text{adsorbed}} = \frac{100 \frac{A}{V} \sum_{n=1}^2 \sum_{k=0}^2 R_{n,k} * \beta_n^s(\text{Cu}) \beta_k \{>\text{Si-OH}\}^n [\text{Cu}^{2+}] [\text{L}]^k [\text{H}^+]^{-n}}{[\text{Cu}]_{\text{total}} + \frac{A}{V} \{ \text{Cu} \}_{\text{total}}} \quad (7)$$

The best fit of the experimental data (Fig. 1) was obtained for the following set of values of $R_{n,k}$.

$$\log R_{1,1} = 2.7 \pm 0.3 \quad \log R_{2,1} = 3.6 \pm 0.3$$

$$\log R_{1,2} = 5.3 \pm 0.3 \quad (\log R_{2,2} < 1.3)$$

The corresponding stability constants are given in Table 2. It is seen that $*\beta_n^s(\text{CuL}_k)$ increases with k for

a given value of n. The low stability of $(\text{>Si-O})_2\text{Cu}(\text{bipy})^0$ is probably due to steric hindrance. The uncertainty on $*\beta_2^s(\text{Cu}(\text{bipy})_2)$ arises from the fact that $(\text{>Si-O})\text{Cu}(\text{bipy})^+$, $(\text{>Si-O})_2\text{Cu}(\text{bipy})^0$ and $(\text{>Si-O})\text{Cu}(\text{bipy})_2^+$ are the dominating species (Fig. 2).

Table 2: Formation Constants of Surface Complexes (25°C, 0.1 M NaNO₃)

Binary complexes:

$$\log *K_1^s(\text{Cu}) = -4.89 \pm 0.23 \quad \log *\beta_2^s(\text{Cu}) = -10.18 \pm 0.04$$

Ternary complexes:

$$\log *K_1^s(\text{Cu bipy}) = -2.2 \pm 0.3 \quad \log *\beta_2^s(\text{Cu bipy}) = -6.6 \pm 0.3$$

$$\log *K_1^s(\text{Cu}(\text{bipy})_2) = 0.4 \pm 0.3 \quad (\log *\beta_2^s(\text{Cu}(\text{bipy})_2) < -8.9)$$

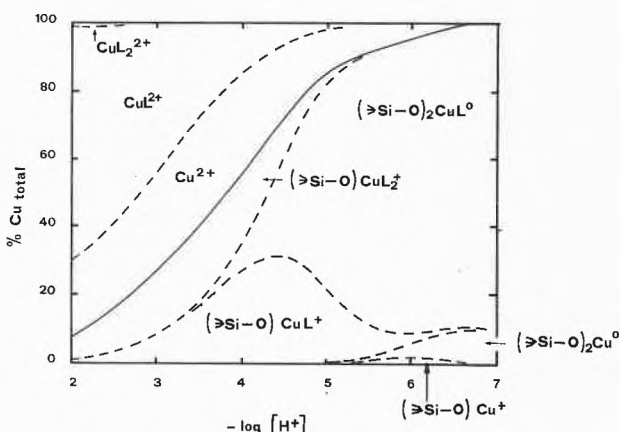


Fig. 2: Effect of log [H⁺] on the speciation of Cu(II). (L = bipy). [bipy]_{total} = 0.9 [Cu]_{total}.

The high values obtained for the ratios $R_{n,k}$ (with the exception of $R_{2,2}$) indicate that, as in the case of dissolved ternary complexes [2, 7], ligands containing oxygens as donor atoms form more stable complexes with $\text{Cu}(\text{bipy})_k^{2+}$ than with $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$. The effect is even larger for ternary surface complexes as one can see by comparing $\log R = 3.6$ (for $(\text{>Si-O})_2\text{Cu}(\text{bipy})^0$) and $\log R = 0.43$ (for oxalate-Cu-bipy⁰) [2]. The presence of a π -acceptor ligand enhances the ability of Cu^{2+} species to compete with protons for adsorption at an oxide-water interface.

These results, along with those of the previous paper in this series, suggest that the rules that govern the stability constants of mixed complexes in solution are applicable to ternary surface complexes.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Swiss National Foundation for Scientific Research (Project No. 2.444-0.75).

The authors thank Dr. Helmut Sigel (Basel) for discussions which initiated this study, Esther Rohrbach for her technical assistance and Paul Liechti for his help in the BET surface measurements of the silica sample.

References

- 1 A. C. M. Bourg and P. W. Schindler: *Chimia* 32 (1978) 166.
- 2 H. Sigel: *Angew. Chem.* 11 (1975) 391.

- 3 H. Farrah and W. Pickering: Aust. J. Chem. 29 (1976) 1167.
- 4 H. Farrah and W. Pickering: Aust. J. Chem. 29 (1976) 1177.
- 5 H. Farrah and W. Pickering: Aust. J. Chem. 29 (1976) 1649.
- 6 J. A. Davis and J. O. Leckie: Environ. Sci. Technol., in press.
- 7 G. A. L'Heureux and A. E. Martell: J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966) 481.
- 8 G. Biedermann and L. G. Sillén: Arkiv Kemi 5 (1953) 425.
- 9 W. S. Forsling, S. Hietanen and L. G. Sillén: Acta Chem. Scand. 6 (1952) 901.
- 10 P. W. Schindler, B. Fürst, R. Dick and P. U. Wolf: J. Coll. Interface Sci. 55 (1976) 469.
- 11 P. W. Schindler and H. R. Kamber: Helv. Chim. Acta 51 (1968) 1781.
- 12 G. Anderegg: Helv. Chim. Acta 46 (1963) 2397.

Vortragsreferate

Sechstes SAGUF-Symposium über «Umweltproblematik: Konflikt zwischen Verhalten und Kenntnis» an der ETH-Zürich, 4. November 1978

Prof. Dr. Hans Mislin organisierte und leitete das diesjährige Symposium der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Umweltforschung, welche sich bekanntlich auch mit der Erfassung der Umweltforschungstätigkeit in der Schweiz (zur Zeit zweite Erhebung im Gange) befasst. Es wurde auf wissenschaftlichem Niveau dieses Mal der sozialwissenschaftlich und wissenschaftspolitisch schwierig zu erfassende Konflikt zwischen Wissen und Verhalten diskutiert. Um die Problemstellung und eventuelle Folgerungen klarer herauszuarbeiten, wurde das Thema anhand von vier Fallbeispielen konkretisiert, von welchen drei aus dem Bereiche der Chemie – das heisst aus Zusammenhängen zwischen Zusammensetzung, Verbrauch, Verteilung und Umwandlung in der Umwelt und Ökotoxikologie von chemischen Produkten – zur Illustration ausgewählt wurden. Es zeigte sich, dass in allen vier Themabereichen noch wichtige Kenntnislücken zu schliessen sind und dass daher eine weitere Förderung der Umweltforschung dringend notwendig ist.

Zunächst erläuterten Prof. Dr. Etienne Grandjean, seine Mitarbeiterin Dr. Brigit Wehrli und Dr. Hans-Peter Meier, die Problematik «Strassenverkehrslärm und Planung» und zeigten dabei, wie störender Schall vom Menschen aufgenommen wird, was man statistisch über die Belästigung verschiedener Bevölkerungsgruppen aussagen kann und wie man Lärmimmissionsgrenzwerte in Erholungsräumen, in Wohngebieten und in Bereichen, wo längs Strassen gearbeitet wird, festlegen könnte. Diskutiert wurde insbesondere die Frage, warum es schwierig ist, den Lärm an der Quelle zu reduzieren sowie das Problem, dass verschiedene soziale Schichten unterschiedlich durch Umweltbelastungen betroffen werden. Zur Verbesserung der Ausbildung und der Gesetzgebung muss berücksichtigt werden, dass sowohl die Schule wie die Behörden zu einem etwas unbeweglichen Spiegel unserer – an sich positiv beurteilten – Gesellschaftsform geworden sind, in welcher es schwierig geworden ist, weitsichtige, mutige Veränderungen herbeizuführen, und in welcher man eher pragmatisch allmähliche Verbesserungen erreichen muss.

Im zweiten Fallbeispiel «Das Spraydosenproblem und die Gefährdung der stratosphärischen Ozonschicht» wurde als Einführung zur Diskussion der Stand des Wissens durch Prof. Dr. Hans Ulrich Dütsch, Dr. Hans Kübler und Madame Michèle Sandrin dargestellt. Man weiss heute sehr viel mehr über das komplexe Gefüge der stratosphärischen Chemie und ihrer Gleichgewichte als vor ein paar Jahren. Es ist aber immer noch nicht möglich, neben den natürlichen Schwankungen (zum Beispiel des Ozongehalts je nach Jahreszeit und je nach geographischer Breite) kleine Veränderungen durch anthropogene Einflüsse zu messen. So ist man sich heute weitgehend einig, dass Chlorfluormethane die Ozonkonzentrationen vermindern, aber man weiss noch nicht wie stark. Immerhin stimmen heute die Erkenntnisse der Praxis recht gut mit der Theorie überein. Das Problem besteht bekanntlich darin, dass man vielleicht eine einmal eingetretene negative Entwicklung in wenigen Jahrzehnten nicht mehr abbremsen kann. Diese könnte die Gesundheit und das Klima

negativ beeinflussen. Man muss anerkennen, dass die Spraydosenindustrie angesichts dieser Tatsache und als Folge des öffentlichen Drucks versucht, optimalere und umweltgerechtere Lösungen durch Ersatz der Chlorfluormethane zu finden. Dieses Beispiel beweist andererseits, dass Wissenschaftler die Öffentlichkeit vermehrt zur richtigen Zeit und in verständlicher Form über ihre Arbeiten orientieren sollten, damit nicht eine Verunsicherung durch widersprüchliche Darstellung entsteht. Der Konsument weiss heute nicht genau, wie er sich im Falle der Spraydosen – und auch der später diskutierten Waschmittel – verhalten soll. Wissenschaftler haben auch deshalb eine grosse Verantwortung über die Informationsweise, weil eine apatisch werdende Öffentlichkeit einerseits einen schlechten Eindruck gewinnt und andererseits noch grössere Risiken, die vielleicht auf uns zukommen, nicht mehr ernstnehmen wird. Es ist wichtig, dass im neuen Entwurf für ein schweizerisches Umweltschutzgesetz das Vorsorgeprinzip festgehalten ist.

Das dritte Fallbeispiel «CO₂ und globale Klimabeeinflussung» ist für die Öffentlichkeit noch schwieriger konkret darzustellen und es ist vor allem noch schwieriger, national und international die Konsequenzen aus den Erkenntnissen zu ziehen. Sicher würde hier ein Energiesparprogramm, welches die Gegebenheiten der Exergie berücksichtigt, einen wertvollen positiven Beitrag leisten. Zu diesem Thema stellten zunächst Prof. Dr. Hans Oeschger, Dr. André Junod und Dr. Ernst W. Nagelstein die wissenschaftlich erhärteten Fakten zusammen. Man weiss heute, dass die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre ständig zunimmt, dass die Effekte (Temperaturerhöhung, Klimaveränderungen) noch nicht messbar sind und dass zu befürchten ist, dass es für Massnahmen zu spät sein wird, wenn man wartet bis man die Effekte messen kann. Man weiss leider noch nichts über Inkubationszeiten, man kann aber jetzt schon voraussagen, dass eine Verdopplung der CO₂-Konzentrationen zu einem Temperaturanstieg von 2 bis 3°C führen wird, und dass der Temperaturanstieg in den Polargebieten überdurchschnittlich sein wird. Die heutigen Vorräte an Kohle, Öl und Gas entsprechen etwa der zehnfachen Menge des in der Umwelt vorkommenden CO₂. Wenn man sie weiter relativ rasch verbrennt, wird man die Effekte spätestens in etwa 10 Jahren messen können. So lange haben die Wissenschaftler auch noch etwa Zeit um Lösungen des Problems aufzuzeigen. Man müsste zum Beispiel prüfen, ob man als Abhilfe das CO₂ in die Tiefen der Ozeane leiten soll, ob man CO₂ über die Biomasse oder Methanol recyklieren kann oder ob man Kohle zuerst in Methanol überführen soll, weil bei diesem Energieträger insgesamt nur die Hälfte CO₂ entsteht. Auch in diesem Fall ist es wichtig optimal zu informieren, damit jeder weiss, was er tun kann.

Das letzte Fallbeispiel behandelte das Thema «Gewässereutrophierung und Waschmittelposphate», wobei die wissenschaftlich erarbeiteten Erkenntnisse durch Prof. Dr. Heinz Ambühl, Dr. Kurt Gehri und Christopher J. Shorrock dargestellt wurden. Das Problem tritt in erster Linie in Gegenden mit Seen auf, wobei zwischen den relativ schwer löslichen, wenig in Gewässer gelangenden Phosphaten aus Düngern (im Bodensee 9%), den Orthophosphaten mit mittlerer Löslichkeit aus der Atmosphäre und der Erosion (12%) und aus physiologischen Abfällen von Menschen und Tieren (20%) und den besonders leicht wasser-

löslichen Waschmittelposphaten (59%) unterschieden werden muss, wobei der Anteil der letzteren seit der Einführung mechanischer Waschmaschinen in den letzten zwanzig Jahren stark zugenommen hat. Die Verhältnisse sind bei jedem See verschieden und man kann jeweils in Abhängigkeit von der Wassermwälzung tolerable Phosphorgesamtbelastungen berechnen. Wenn man die Waschmittelposphate im Einzugsgebiet von acht von zehn Schweizer Seen durch nichtdüngende Zusatzstoffe ersetzen könnte, so wären in diesen über die heute gebauten Wasserreinigungsanlagen hinaus keine weiteren Massnahmen notwendig, was die öffentliche Hand nicht mehr mit zusätzlichen Kosten belasten würde. Leider werden bei Kostenvergleichen diese sozialen Kosten und damit das Verursacherprinzip nicht berücksichtigt. Leider ist – vor allem in Europa – die Gesamtwaschtechnologie (Maschinen und Waschmittel) noch nicht optimiert. Zur Reklame meinte Madame Yvette Jaggi, dass diese heute anspruchsvoller sein sollte und dass man der Intelligenz der Schweizer Frau besser Rechnung tragen sollte. Es wäre durchaus möglich, über umweltfreundliche Waschverfahren mit Aussicht auf Erfolg zu orientieren.

Ernest Merian

Chemische Gesellschaft Zürich

22. November 1978

Dr. E. Clementi (Istituto Richerche G. Donegani, Novara / Italia)

Reactions in Catalytic Systems including Enzymatic Reactions

By consideration of the evolution in theoretical chemistry, from Lewis and Langmuir electron pair theory to Mulliken's molecular orbitals, to present day computational chemistry, one might gain a feeling that by now quantum chemistry is sufficiently developed to be in position to describe most chemical phenomena. Unfortunately, we realize that this is not the case as soon as we attempt to simulate nearly any complex chemical system. The reason for this situation is both methodological and computational. From the methodological point of view we soon realize that by limiting ourselves to the energetic parameters and neglecting other like temperature, time and entropy, the dictionary at our disposal is much too limited to describe chemically interacting systems.

More basically, we could simply state that by confining ourselves to fermion statistic, we deprive ourselves of those theoretical tools necessary to describe chemistry. From the computational point of view, whereas we can notice in quantum chemistry a

highly successful trend at refining the molecular physics for small molecules, both with ground state and excited states, complex systems are either neglected or analyzed with simplified methods, directly obtained from those quantum mechanical techniques put forward to describe small molecules only. Often, we should note, the simplifications are rather gross and represent a step backward relatively to what is done in small molecule's computations.

We have selected the field of catalysis as the one where new methods and new techniques can be tested. Few specific aspects are analyzed. As a first example, we have considered an idealized system $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_4\text{TiCH}_3$ interacting with C_2H_4 , to simulate the initial step of a Ziegler-Natta type reaction. We have used this case as a concrete example to analyze the question relating the usefulness of the Molecular Orbital description or a more chemical description of bonds between pairs of atoms. The latter is derived from the Molecular Orbital description, and is proposed as a compact formulation, that can complement the MO description. As a second step, we ask the question concerning the importance of non-bonded interactions in an enzymic reaction. The inclusion of the field of several residues (amino acids) surrounding the active site emerges as a necessity from this simulation; conformational rearrangements of a rather large number of residues (about 70 amino acid residues are explicitly taken into account in papaine) found necessary to determine the lowest energy structure, constitute another strong indication of the importance for the inclusion in the computation of a realistic representation of the medium where the interaction takes place. This last point brings about the importance of considering the solvent. An example of the versatility of the new techniques, we shall analyze the solvation in two macromolecules, an enzyme (lysozyme) and DNA in the A and B conformations. At room temperature ($T = 300\text{K}$), using both quantum mechanics and statistical mechanics, we have predicted that the solvation of water molecules around DNA brings about the existence of at least three water layers. The inner one is characterized by water molecules bridging two consecutive phosphate groups in a very stable periodic pattern; the second layer, reinforces the bridging structure and the last one has a less definitive pattern, since perturbed by bulk water. Inclusion of counter-ions, such as Na^+ and Mg^{++} , is discussed. As a final example we have discussed the solvation aspect and proposed a mechanism of reaction for the enzyme carbonic anhydrase.

Most of the progress towards large systems, as discussed above, can be obtained by constructing atom-atom pair potentials, starting from model compounds and computing the interaction energy by ab-initio quantum mechanical methods. Temperature and time are introduced with Monte Carlo and molecular dynamics techniques.

Summarized by the author

Praxis, Technik

The Photographic Development as Nucleation and Growth of a New Phase *

I. Konstantinov **, Bulgarian Academy of Science, Sofia

The photographic process includes two basic, inter-linked stages—exposure and development. Exposure leads to the formation of latent image centers catalyzing further the reduction of the silver bromide in the developer to silver. Thus the latent centers are intensified and a visible photographic image is obtained. Generally speaking therefore, the building of a visible silver image is a process of silver bromide transformation to silver, i.e. formation and growth of a new silver phase. In contact with a developer, the silver bromide represents a supersaturated system. The tendency to establishing thermo-dynamic equilibrium leads to the reduction of the silver bromide to silver



Here R and Ox are correspondingly the reduction and oxidation forms of the redox couple of the developer. This process of spontaneous reduction of the unexposed AgBr is called "fogging" and is strongly hindered by the necessity of overcoming an energy barrier. The latent image centers decrease or eliminate this barrier thus facilitating considerably the reduction process called in this case "development". Due to the great difference in the rates of the so formally divided two processes, discrimination between the exposed and unexposed silver bromide grains occurs, i.e. it becomes possible to obtain a photographic image. Obviously, the problem for the catalytic activity of the latent image centers during development, in other words their developability, is of utmost importance. Contemporary concepts for the latent image centers [1] allow this problem to be specified to the question: how some atomic silver clusters catalyze the reduction of the silver bromide from the developer, or, what is the dependence of the developability on the size of the specks and the conditions in the developer?

The main characteristic defining the conditions in the developer is the potential difference

$$\Delta E = E_{\infty} - E_{\text{R/Ox}} \quad (1)$$

representing the thermodynamic driving force of the reduction process. The symbols here mark the equilib-

rium electrochemical potentials of the massive silver electrode and the redox couple. Their values are determined from the respective activities of Ag^+ (corresp. Br^-), R, Ox, H^+ and all other influential conditions and contents of the developer.

This electrochemical approach is convincingly supported by numerous model investigations on the kinetics of the later stages of development [2–6]. The decisive role of the potential difference ΔE for the developability of the latent image centers has been shown still in the early thirties by *Reinders* [7] using an original experimental method. This approach as well as the interpretation of the results obtained is a consequence of the first attempt to apply the theory of phase formation to the science of photography. This application to explain namely the development processes is probably due to the fact that in this case one of the basic concepts of this theory [8, 9]—the supersaturation $\Delta\mu$ —can be clearly defined by the potential difference ΔE

$$\Delta\mu = F\Delta E \quad (2)$$

where F is the Faraday constant. The first ventures to interpret the process of latent image formation on exposure by the thermodynamic theory of phase formation [10–12] have appeared considerably later, probably due to difficulties in defining the supersaturation in this case.

Since conventional developers are quite complicated systems, *Reinders* has studied in detail and used in his experiments $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redox buffers [7] which have become traditional in later works. This developing system allows the exact variation and measurement of the potential difference ΔE . Later works [13–15] have visualized quite contradictory assumptions for the role of latent image centers in the development process. Recent publications of *Berg* and *Frei* [16, 17] have specified the exact evaluation of ΔE . This elucidated to a great extent the reasons for the contradictions. Using the method of *Reinders* [7], *Berg* and *Frei* [16, 17] have confirmed essentially the basic results of *Reinders* [7] and *Hillson* [13].

The results are schematically represented in Fig. 1. Treating identically exposed samples (approximately equal initial size distribution of the latent image centers) in developers with constant E_{∞} and different $E_{\text{R/Ox}}$, a decrease of the developed density is observed with increasing $E_{\text{R/Ox}}$. This is due to the decrease of the number of reduced silver bromide emulsion grains. Therefore,

* Festvortrag am photographischen Kolloquium der ETH vom 13. Juli 1978 anlässlich der Verleihung des John-Eggert-Preises 1978.

** Preisträger Dr. Iwan Konstantinov, Bulgarian Academy of Science, Central Laboratory of Fotoprocesses (Director: Prof. Dr. J. Malinowski), 1000 Sofia, Bulgarien

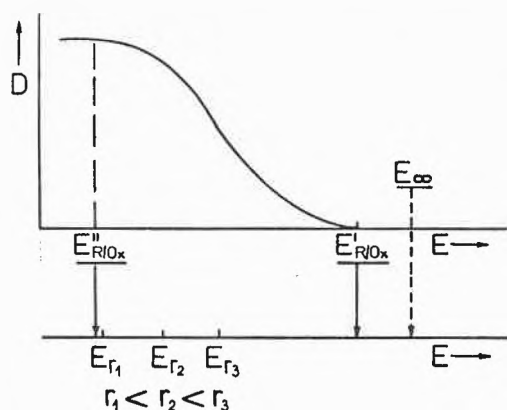


Fig. 1: Schematic representation of the dependence of the density D on $E_{R/Ox}$ ($E_{\infty} = \text{const}$) of the developing redox buffers on one exposure.

with increasing $E_{R/Ox}$ greater number of latent image centers are destroyed, or bleached, smaller number remaining to catalyze development. Under a sufficiently low threshold $E''_{R/Ox}$ the density does not change since all available latent image centers are developable. Above the higher threshold $E'_{R/Ox}$ all latent image centers are bleached. The experimental facts have been logically explained [7, 13, 16, 17] with the excess free energy of the silver clusters—latent image centers and its dependence on their size. The merit of transferring the electrochemical interpretation of the excess free energy of small clusters to the case of development goes back to Hillson [13]. From this electrochemical point of view on development the latent image centers exhibit a potential more negative than the potential of the massive silver electrode. This deviation will increase with decreasing the size of the centers. The reduction of the silver bromide on the image specks will start only if the redox potential $E_{R/Ox}$ of the developer is more negative than the electrochemical potential E_r of the silver cluster localized on the silver bromide, i.e. when it becomes possible to donate electrons from the developer to the specks. In the reverse case, $E_r < E_{R/Ox}$, the latent image centers will be bleached. Obviously, when decreasing $E_{R/Ox}$ ($E_{\infty} = \text{const.}$) even smaller in size and correspondingly greater in number centers will catalyze the reduction of the silver bromide. $\Delta E''$ determined by $E''_{R/Ox}$ will be then the potential difference, found by experiment to be approximately 200 mv [7, 13, 16, 17], necessary for initiating the development of the smallest silver image specks.

Therefore, the qualitative correlation between the size of the latent image centers and ΔE necessary for their development is reduced to the dependence of the potential E_r of the silver clusters on their size. Experimental determination of this dependence is needed to further understand the processes occurring on development. This means that it is necessary to check experimentally the validity of the Gibbs-Thomson equation which, as known, gives the dependence of the

potential E_r of small clusters on their size r relative to the potential of the massive phase E_{∞} [18, 19]

$$\Delta\mu = F(E_{\infty} - E_r) = \frac{2\sigma V_m}{r_0} \quad (3)$$

Here σ is the specific free surface energy of the interface silver/electrolyte and V_m is the molar volume of silver. Comparing these two equations ([2] and [3]), for the case of development one obtains

$$F\Delta E = \frac{2\sigma V_m}{r_0} \quad (4)$$

Since the photographic emulsion is a quite complicated system, a more promising solution to the problem should be sought with simplified model systems. A simple model of the latent image represent silver clusters obtained by evaporation of silver in vacuum. This idea goes again back to Reinders [20] and the model has been used for determining the minimal developable silver cluster. Recently the method of Reinders and Hamburger [20] has been very successfully developed further by the detailed investigations performed by Hamilton and Logel [21–23].

The idea to study silver particles visible in the electron microscope and extrapolate the dependences found to the latent image centers was first explicitly expressed by Galashin and Senchenkov [24]. Assuming apriori the validity of Gibbs-Thomson equation, this is also the first attempt to evaluate σ under conditions prevailing in development. The experimental method used however suffered some short-comings already discussed in detail [23, 25]. It became later evident [24] that the lack of gelatin [11, 26] is also very substantial omission of this model system, leading to inconsistent conclu-

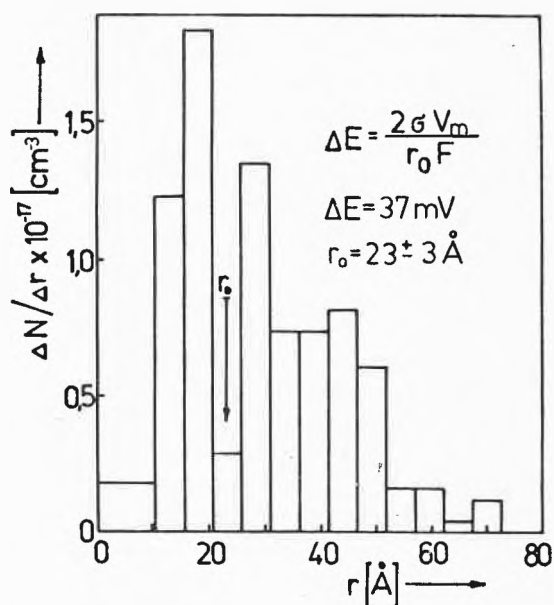


Fig. 2: Histogram of gelatin coated silver particles on AgBr layer treated 10 minutes in ferrous/ferric physical developer. The arrow indicates the minimum appearing only on samples treated in the developer.

sions about the size of the latent image centers and their role in the process of development.

In spite of that, these experiments [24] have demonstrated the existence of a critical size of the latent image at development and have in this way argumentated the qualitative interpretation of the results obtained with emulsion photographic materials [7, 13, 16, 17].

Recently we [25] have developed a method for checking the validity of the *Gibbs-Thomson* equation in the process of development. Using silver particles visible in the electron microscope modelling thus the latent image in its natural medium (contact with silver bromide and gelatin) we have shown that (Fig. 2) after a definite time of treatment in a $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ developer with exactly known ΔE , a characteristic minimum is observed in the distribution of the particles, lacking in their initial histograms. It has been found that this minimum is due only to the action of the developer and that its position towards the abscissa gives the minimal developable size r_0 of the particles at the corresponding ΔE of the developer. In this way, by varying ΔE of the $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ developer and determining r_0 from the minimum in the corresponding histograms we have proved [11, 25, 26] the existence of a linear dependence between ΔE of the developer on the corresponding critical size $1/r_0$ as required by the *Gibbs-Thomson* equation (Fig. 3). The constant slope indicates a constant value of σ , corresponding to 400 erg/cm^2 for particles coated with gelatin. Extrapolating [11, 26]

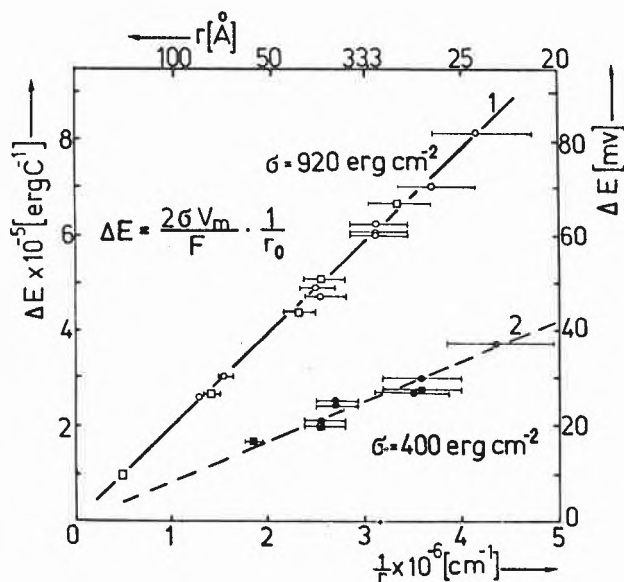


Fig. 3: Plot of ΔE vs. $1/r$. The linear dependence required by the *Gibbs-Thomson* eq. (4) is satisfactorily obtained.

- 1 – uncoated samples;
- – substrate carbon film;
- – substrate AgBr layer;
- 2 – gelatin coated samples;
- – substrate carbon film;
- – substrate AgBr layer.

The slope (σ) does not depend on the substrate but is strongly influenced by the presence of gelatin.

straight line 2 to $\Delta E \approx 200 \text{ mV}$ (threshold value ΔE^* in Fig. 1) [7, 13, 16, 17] with $\sigma = 400 \text{ erg/cm}^2$, one obtains $n \approx 10$ for the number of silver atoms n in the critical semispherical cluster. This is obviously in very good agreement with contemporary concepts for the minimal size of the latent image centers [1]. This result supports quite well the assumption that the *Gibbs-Thomson* equation with a constant value for $\sigma = 400 \text{ erg/cm}^2$ is valid also for latent image centers in the conditions of development [11, 26]. Later, based on our results [11, 26], *Cramp* and *Hillson* [27] have confirmed experimentally this validity (Fig. 4). The figure is taken from their publication. E^* is identical with ΔE . n is the number of atoms in a cluster with radius r .

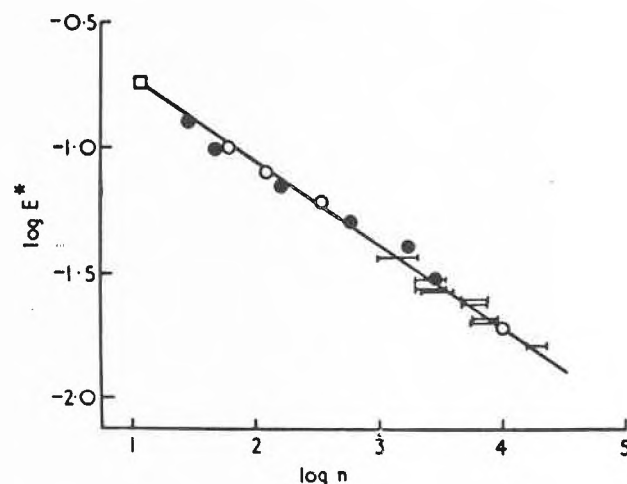


Fig. 4: Diagram as given in ref. [27]. $E^* \equiv \Delta E$; n is the number of atoms in a cluster with radius r_0 :

- the experimental data from ref. [26] (see Fig. 3);
- – the point corresponds to the evaluation made by extrapolation at $\Delta E \approx 200 \text{ mV}$, $n \approx 10$ atoms;
- , ● – the experimental data of *Cramp* and *Hillson* [27].

These — are our experimental data. The square is the point corresponding to the evaluation made by extrapolation at $\Delta E \approx 200 \text{ mV}$ and $n \approx 10$ atoms. The circles are the experimental data of *Cramp* and *Hillson*. Therefore, to each ΔE of the developer corresponds a critical size of the latent image center, a critical nucleus, with probability for growth $1/2$.

The process of nucleation has a fluctuating character and in order to estimate whether the subcritical clusters have a probability to exceed the critical size and grow further, i.e. to initiate development, one should further apply the basic concepts of the thermodynamic theory of nucleation. This is reasoned by the experimentally confirmed validity of the *Gibbs-Thomson* equation for the latent image centers [11, 26, 27]. This figure (Fig. 5) shows schematically the change of the thermodynamic potential ΔG of the system on formation of an n atomic cluster of the new phase at different supersaturations $\Delta\mu$. The *Gibbs-Thomson* equation gives the position of the maxima towards the abscissa at the corresponding supersaturations. The *Gibbs-Thomson* equation obvi-

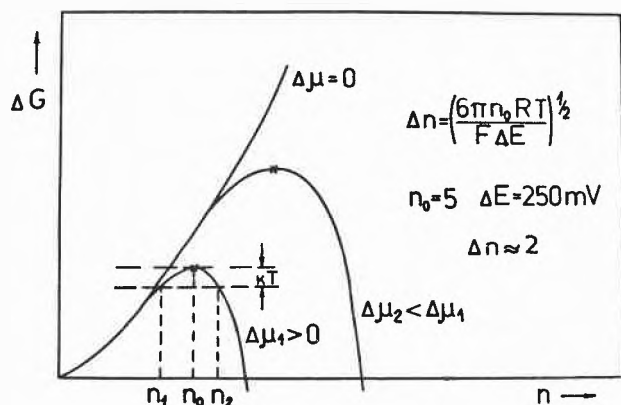


Fig. 5: The Gibbs free energy ΔG vs. the number n of atoms in a cluster of the new phase at different supersaturations $\Delta\mu = F\Delta E$. In the interval $\Delta n = n_2 - n_1$, the probability for development changes practically from 0 for n_1 to 1 for n_2 . n_0 —the number of atoms in the critical nucleus with probability for growth $1/2$.

ously describes a metastable equilibrium since the critical nuclei exhibit maximal free energy at a given supersaturation. Each deviation of the nucleus size from the critical leads to the spontaneous growth or destruction of the latter since both processes are accompanied with a decrease of the energy in the system. The interval width Δn in which ΔG varies by kT in both directions from the peak of the energy curve (Fig. 5) is given by the formula [9, 28]

$$\Delta n = \left(\frac{6\pi n_0 RT}{F\Delta E} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Here n_0 is the number of atoms in the critical nucleus and the other symbols bear their conventional meanings. kT is a relative energy limit over which there is a negligibly small possibility for fluctuation. If realized, the subcritical cluster will overgrow the critical size and the corresponding overcritical cluster will be destroyed. If now one puts in eq. (5) $n_0 = 5$ atoms and $\Delta E = 250$ mV, then for Δn one obtains approximately 2. This means that the 5 atomic cluster is exactly in metastable equilibrium and its probability for growth is $1/2$ while the 4 and 6 atomic clusters have practically growth probability 0 and 1 correspondingly. Obviously, by the conditions of development the $\Delta G \div n$ curves have an abrupt maximum and only the overcritical latent image centers have a finite probability for growth. It seems quite clear that the probability for growth of a silver speck in the developer changes abruptly on exposure by the addition of one or two atoms only. By using entirely different experimental technique Hamilton and Logel [23] have also reached a similar conclusion.

Therefore, from its very onset development is a spontaneous process. The model investigations described above support also the interpretation of development in its early stages from electrochemical point of view. Within the frames of the thermodynamic theory of nucleation, some remarkable properties of gelatin for

the photographic process have also found their explanation [11, 26]. Simply by decreasing the specific surface free energy of silver (Fig. 3), gelatin acts as an efficient stabilizer against fading which has also been experimentally unambiguously proved [29, 30]. For the same reason the gelatin leads to a decrease of the size of the critical silver cluster thus increasing considerably the developability of the latent image centers [11, 26].

The experimental findings given above allow us to offer a most general explanation for the discrimination action of the developer between exposed and unexposed grains described in the beginning at the present talk. Exposure creates clusters of the new phase—latent image centers. Therefore, in order to develop the exposed emulsion grains it is not necessary to overcome the energy barrier in Fig. 5 and the process will proceed spontaneously starting with a decrease of the Gibbs free energy. To reduce the unexposed grains, i.e. to obtain fogging, the formation of the new silver phase is accompanied with the overcoming of the energy barrier in Fig. 5—the work for formation of the critical nucleus. Therefore, this energy barrier is the main reason by which the developer distinguishes exposed from unexposed emulsion grains. In this respect a study of the fogging process by the experimental method used for investigating the process of nucleation can give new data for the critical size of the specks as dependent on the development conditions, the influence of the sensitivity centers on the developability of latent image specks, etc. Such experimental results could be interpreted with the atomistic theory of nucleation [31–33].

The equilibrium thermodynamic considerations made up to here cannot explain some experimental facts on development as the varying induction period for emulsion grains at special conditions of exposure. This period including the time from the beginning of development to the first change found in the grain is presumably found to depend on the size of the latent image and is considerably greater than the time necessary for further complete reduction of the grain [34–38]. Obviously, some strong retardation of the processes occurs during the very initial stages. Hillson [39] seeks the explanation of these effects in the kinetics of development. Further, he attributes the size discrimination of latent image centers on development with active fast-working developers to kinetic reasons [27, 39].

The driving force for this electrochemical reaction is of course the supersaturation which the developer, with its specified ΔE , maintains relative to the growing silver specks. Since the equilibrium potential of the silver speck varies with its size, the supersaturation would also vary with the dimensions of the speck, changing during the process of development.

Therefore, the supersaturation acting on the growing particle with size r will be

$$\Delta E_r = E_r - E_{R/Ox}$$

and will be given by the equation [11]

$$\Delta E_r = \Delta E \left(1 - \frac{r_0}{r}\right) \quad (6)$$

Eq. (6), as reasoned above, shows that the acting supersaturation is zero for the critical size r_0 , but increases continuously with the increase of the growing particle. For $r \gg r_0$ the particle will grow further at a constant supersaturation determined only by ΔE of the developer.

If now eq. (6) is put in the well known Volmer equation

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha F \Delta E}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) F \Delta E}{RT}} \right] \quad (7)$$

for the current density at transfer of charged particles through the double electric layer one obtains the rate of the growing particle [11, 39, 40]

$$\frac{dm}{dt} = kS \left[e^{-\frac{\alpha F \Delta E}{RT} \cdot \frac{r_0}{r}} - e^{-\frac{(1-\alpha) F \Delta E}{RT} \cdot \frac{r_0}{r}} \right] \quad (8)$$

If $\Delta E_r > 100$ –150 mV, eq. (8) can be simplified to eq. (9) by neglecting the second term, as Hillson has done

$$\frac{dm}{dt} = KS e^{-\frac{\alpha F \Delta E}{RT} \cdot \frac{r_0}{r}}; K = \frac{i_0}{F} e^{\frac{\alpha F \Delta E}{RT}} \quad (9)$$

For $r \gg r_0$, i.e. for the later stages of development one obtains

$$\frac{dm}{dt} = KS \quad (10)$$

which is the equation experimentally proved by Pontius and Willis.

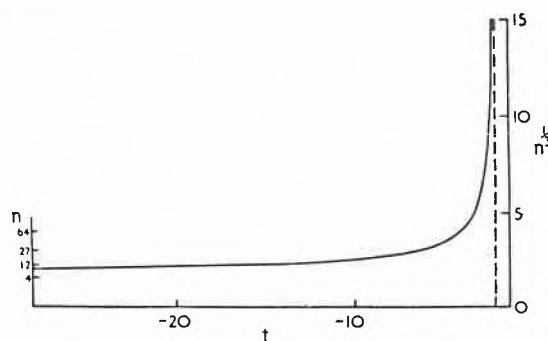


Fig. 6: Theoretical curve for pre-filamentary growth of development centers, calculated by Volmer equation for growth at varying supersaturation (eq. 9) and $\alpha = 1.1$. Pontius and Willis [6] growth curve shown as dashed line. n is the number of silver atoms, t is the time before the onset of filamentary growth at $n^{1/2} = 50$. The diagram is taken from ref. [39].

Integrating eq. (9) Cramp and Hillson have obtained (Fig. 6) considerable size dependent induction period [39] only if the value of the symmetrical factor α is greater than 1. It should be stressed that in all these equations should be present α and not αZ as assumed by Cramp and Hillson [39] since Z is the electric charge of the charged particle passing through the double electric layer. And since electron transfer, shown to be rate determining [6] should be taken into consideration,

$Z = 1$. Such high values of α however bear no physical meaning and it seems that in this respect one encounters unsurmountable difficulties. An alternative can be sought in the theory for the consecutive electron transfer through the double electric layer [41] when the reduced form of the redox couple in several consecutive reactions at its oxidation donates two or more electrons. In this case the equation for the dependence of the current density and respectively the rate of the growing particle on the overvoltage [41] is similar to that used by Hillson [11, 39, 40] but instead of α , a coefficient appears having a value between 1 and 2.

$$i = 2i_0 e^{\frac{(1+\alpha_0) F}{RT} \Delta E_r} \quad (11)$$

$$\frac{dm}{dt} = K'S e^{-\frac{(1+\alpha_0) F \Delta E}{RT} \cdot \frac{r_0}{r}}; \quad (12)$$

$$K' = \frac{2i_0}{F} e^{\frac{(1+\alpha_0) F}{RT} \Delta E} \quad (13)$$

We do not feel likely to overestimate the general validity of these considerations. In the general case by practical developers where more extreme conditions prevail, well expressed changes in the rate of development may be expected to occur later. It should be heavily stressed however that all these phenomena, expected to occur only in the later stages of development, should be connected with specific kinetic, rather than general thermodynamic reasons.

The present work is an attempt to show that the consistent treatment of the development processes from viewpoint of the theory of nucleation and growth leads to simple and obvious results. This gives the reasoning to believe that the approach could contribute to the further elucidation of the processes occurring at photographic development.

References

- 1 Hamilton, J. F.: in "The Theory of the Photographic Process", ed. T. H. James, 4th Edition, Macmillan, New York 1977; Chapter 4.
- 2 Jaenicke, W., A. Kruger and K. Hauße: Z. Phys. Chem., 197 (1951) 161.
- 3 Jaenicke, W. and F. Sutter: Z. Electrochem., 63 (1957) 722.
- 4 Jaenicke, W.: Photogr. Sci. Eng., 6 (1962) 185.
- 5 Jaenicke, W.: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 10 (1977) 91.
- 6 Pontius, R. B. and R. G. Willis: Photogr. Sci. Eng., 17 (1973) 326.
- 7 Reinders, W.: J. Phys. Chem., 38 (1934) 783.
- 8 Volmer, M.: "Kinetik der Phasenbildung", Th. Steinkopf Verlag, Dresden-Leipzig 1939.
- 9 Toshev, S., in P. Hartman ed., Crystal Growth: An Introduction, North-Holland Publ. Co., 1973, p. 1.
- 10 Chibisov, K. V., et al.: J. Photogr. Sci., 21 (1973) 125.
- 11 Malinowski, J.: Photogr. Sci. Eng., 18 (1974) 363; Konstantinov, I.: J. Malinowski, J. Photogr. Sci., 23 (1975) 145.
- 12 Moisar, E., F. Granzer, D. Dautrich and E. Palm: J. Photogr. Sci., 25 (1977) 1.
- 13 Hillson, P. J.: J. Photogr. Sci., 6 (1958) 97.
- 14 Matejec R.: E. Moisar, Phot. Korr., 100 (1964) 39.

- 15 Schmidt, I.: Z. wiss. Phot., 60 (1967) 1.
- 16 Berg, W.F.: E. A. Frei, Phot. Sci. Eng., 13 (1969) 81.
- 17 Frei, E.A.: Phot. Korr., 105 (1969) 5–15, 21–31, 37–41.
- 18 Erdey-Gruz, T. and M. Volmer: Z. phys. Chem., A157 (1931) 165.
- 19 Kaischew, R., Godishnik Sofiiskiia Univ., Fiz.-Mat. Fak., 43 (1946–1947) 2, 53.
- 20 Reinders, W. and L. Hamburger: Z. wiss. Phot., 31 (1932) 32, 265.
- 21 Hamilton, J. F. and P. C. Logel: Thin Solid Films, 16 (1973) 49; *ibid.* 23 (1974) 89.
- 22 Hamilton, J. F. and P. C. Logel: R. O. Baetzold, Thin Solid Films, 32 (1976) 233.
- 23 Hamilton, J. F. and C. P. Logel: Photogr. Sci. Eng., 18 (1974) 507.
- 24 Galashin, E. A. and E. P. Senchenkov: Zn. nauch. prikl. Foto-gr. Kinem., 16 (1971) 5.
- 25 Konstantinov, I., A. Planov and J. Malinowski: J. Photogr. Sci., 21 (1973) 250.
- 26 Konstantinov, I. and J. Malinowski: J. Photogr. Sci., 23 (1975) 1.
- 27 Cramp, J. H. and P. J. Hillson: J. Photogr. Sci., 24 (1976) 25.
- 28 Andres, R. P.: in "Nucleation", ed. A. C. Zettlemoyer, Marcel Dekker, New York 1969, Chapter 2.
- 29 Berg, W.F. and H. Keller: Photogr. Sci. Eng., 11 (1967) 178.
- 30 Van Veelen, G. F. and H. Borginon: J. Photogr. Sci., 17 (1969) 81.
- 31 Walton, D.: in "Nucleation", ed. A. C. Zettlemoyer, Marcel Dekker, New York 1969, p. 379.
- 32 Stoyanov, S.: Ph. D. Thesis, 1976.
- 33 Milchev, A., S. Stoyanov and R. Kaischew: Thin Solid Films, 22 (1974) 255, 26.
- 34 Cabannes, J. and J. Rocard: "La Diffusion moléculaire de la Lumière", Presses Univ. de Paris 1929, p. 83.
- 35 Hofmann, P. O.: Physik. Z., 36 (1935) 650.
- 36 Powell, P. G. and G. C. Farnell: J. Photogr. Sci., 10 (1962) 340.
- 37 Hamilton, J. F.: Photogr. Sci. Eng., 14 (1970) 122.
- 38 James, T. H.: J. Phys. Chem., 66 (1962) 2416.
- 39 Cramp, J. H. and P. J. Hillson: J. Photogr. Sci., 24 (1976) 30.
- 40 Hillson, P. J.: J. Photogr. Sci., 22 (1974) 31.
- 41 Vetter, K. J.: "Elektrochemische Kinetik", Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961.

Ein Verfahren zur Aufbereitung emulsionshaltiger Abwässer aus der Photoindustrie



H. Marfurt *,
Ciba-Geigy Photochemie,
Fribourg

Zusammenfassung

Ein zweistufiges Verfahren zur Klärung halogensilberhaltiger Abwässer wird beschrieben. In der ersten Stufe werden mit Hilfe einer Aluminium-Opferanode Halogensilber sowie Ballast- und Schadstoffe ausgeflockt und in einer zweiten Stufe das erhaltene Flockulat mit Thiosulfat extrahiert und das Silber elektrolytisch abgeschieden. Der Wirkungsgrad des Verfahrens bezogen auf das Silber ist besser als 95 %.

Abwässer aus einer Produktion lichtempfindlicher Materialien auf Silberbasis bestehen aus in Wasser dispergierten oder auch gelösten Teilchen wie Gelatine, Halogensilber, Farbstoffen, Kupplern und weiteren Giesszusätzen.

Häufiges Ziel einer Aufbereitung solcher Abwässer ist es, in erster Linie aus ökonomischen Überlegungen sowie einer ökologischen Verpflichtung heraus das Silber zurückzugewinnen. Die meisten heute angewandten Verfahren begnügen sich denn auch nur, das erwähnte Ziel zu erreichen, ohne dass weitere Schadstoffe wie z. B. das in diesen Abwässern oft anzutreffende Cadmium vom Klärprozess miterfasst würden.

* Dr. H. Marfurt, Ciba-Geigy Photochemie, CH-1701 Fribourg

Ein Grossteil dieser Entsilberungsverfahren beruht darauf, mit Hilfe einer brüsen pH- und Temperaturänderung die Emulsion zu brechen oder deren Zerfall durch Zufügen eines dreiwertigen Kations (Fe^{+++} oder Al^{+++}) herbeizuführen. Das Endergebnis solchen Vorgehens besteht denn in der Regel aus einem silberhaltigen Schlamm unterschiedlichen Wassergehalts, der einer weiteren Aufarbeitung bis zum metallischen Silber bedarf.

Mit dem nachstehend beschriebenen und durch Patente geschützten Verfahren erreicht man in zwei, auf Elektrolyse beruhenden Verfahrensschritten eine

- Brechung der Emulsion
- Rehalogenierung des reduzierten Silbers
- Phasentrennung von Schlamm und Wasser
- Abscheidung metallischen Silbers aus dem Schlamm in einer Reinheit von 98–99 %.

Im ersten Verfahrensschritt wird eine Flockung der Schadstoffe und deren Abscheidung als halogensilberhaltiger Schlamm erzielt und im zweiten die Extraktion des Halogensilbers aus dem Schlamm verbunden mit einer Reduktion zum metallischen Silber.

Das Prinzip des ersten Verfahrensschrittes beruht zunächst in einer Absenkung des Zeta-Potentials in der dispersen Lösung gegen Null unter Zuhilfenahme elektrolytisch erzeugten Aluminiumhydroxids. Dann folgt die Bildung von Mikrofloken mit Hilfe eines niedermolekularen, kationischen Polyelektrolyten und schliesslich das Verdichten der Mikrofloken zu Makrofloken durch Zufügen eines hochmolekularen, anionischen Polyelektrolyten. Da die hierbei erzeugten Flokenagglomerate wegen des an der Kathode freierwerdenden, von den Floken adsorbierten Wasserstoffs ein geringeres spezifisches Gewicht als Wasser erreichen,

können sie in einem Flotationsdekanter abgeschieden werden.

Im Sammelbehälter ① wird das aufzubereitende, 0,05–10 g/l Silber enthaltende, emulsionshaltige Abwasser mit der erforderlichen Menge Natriumchlorid versetzt, um dem Wasser eine für die Elektrolyse ausreichende Leitfähigkeit zu verleihen. Gleichzeitig wird der pH-Wert dermassen ins alkalische Gebiet verschoben, dass etwa vorhandene, lösliche Cadmiumsalze als Hydroxide ausflocken können. Ein Rührwerk im Behälter ist für die homogene Verteilung der in der Lösung dispergierten Partikel besorgt. Die Zubringerpumpe ② treibt das Abwasser zunächst durch die Mischkolonne ③, wo es mit dem niedermolekularen, kationischen Polyelektrolyten aus dem Vorratstank ⑩ über die Dosierpumpe ④ beimpft wird. Nun durchströmt das derart vorbehandelte Abwasser die Elektrolysezelle ⑤, die aus einem äussern, als Kathode geschalteten Stahlrohr und einer konzentrisch ins Stahlrohr eingesetzten, stabförmigen Aluminiumanode besteht. Der auf der Zelle lastende Gleichstrom bewirkt auf der Anodenseite einen Abbau des Aluminiums zu Aluminiumhydroxid, wobei die Anode sukzessive in Lösung geht.

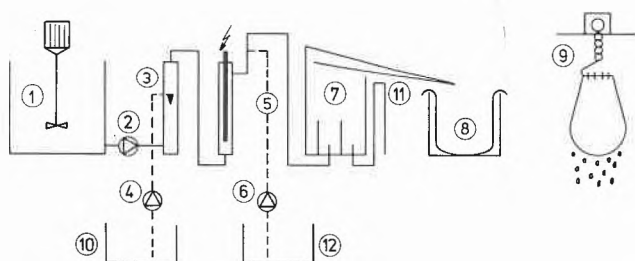


Abb. 1: Flockung der Schadstoffe und Gewinnung des halogensilberhaltigen Schlammes.

Ausserdem findet an der Anode eine für die Aufbereitung im zweiten Verfahrensschritt wichtige Reaktion statt, nämlich die oxidative Rehalogenierung des unter Lichteinwirkung oder andern reduktiven Einflüssen aus dem Halogensilber gebildeten metallischen Silbers. Auf Seite der Kathode wird die zum Schlammauftrieb notwendige Menge Wasserstoff freigesetzt. Das Abwasser besteht nach dem Verlassen des Elektrolyseurs aus einem Zweiphasengemisch, der wässrigen Lösung einerseits und dem Agglomerat feinsten Flocken andererseits. Letztere werden durch Zugabe des anionischen Polyelektrolyten aus dem Vorratstank ⑫ über die Dosierpumpe ⑥ in der Förderleitung zu Makroflocken verdichtet. Im Flotationsdekanter ⑦ vollzieht sich schliesslich die Trennung der beiden Phasen. Der halogensilberhaltige Schlamm gelangt, getrieben durch den adsorbierten Wasserstoff, über eine Rutsche in den Filtersack ⑧, in welchem er nach erfolgter Aufhängung ⑨ bis zu einem Trockengehalt von 30 % abtropft. Das geklärte Abwasser verlässt den Dekanter über einen syphonartigen Auslauf ⑪. Der obere Teil des

Dekanter ist belüftet, um den aus dem Schlamm freierwerdenenden Wasserstoff abzu ziehen.

Das wegfließende Wasser ist praktisch farblos. Sein Restsilberanteil liegt zwischen 0,1–0,5 mg/l, und sein Cadmiumgehalt von rund 1 mg/l ist gegeben durch die Löslichkeit des Cadmiumhydroxids im Wasser bei pH 7,5–8. Der chemische Sauerstoffbedarf dieses Wassers liegt um 20 mg/l und der biologische Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen dürfte 100 mg/l nicht überschreiten. Der gewonnene, halogensilberhaltige Schlamm ist in der vorliegenden Form bereit zur Weiterverarbeitung. Sein Silbergehalt liegt je nach Zusammensetzung des ursprünglichen Abwassers zwischen 5 und 20 %. Der verbleibende Wassergehalt im Schlamm von 60–70 % stört im nun folgenden Verfahrensschritt keineswegs. Das Prinzip des zweiten Verfahrensschritts besteht in einer Extraktion des Halogensilbers mit Hilfe einer Thiosulfatlösung und einer simultanen elektrolytischen Abscheidung des metallischen Silbers aus den wasserlöslichen Silber-Thiosulfatkomplexen. So einfach dieser Extraktions/Elektrolyseprozess theoretisch zu sein scheint, so komplex hat sich seine Durchführung in der Praxis erwiesen. Fragen der Silberhaftung auf der Kathode, der Reinheit des abgeschiedenen Silbers sowie der Vollständigkeit der Silberabscheidung aus dem Schlamm konnten mit dem nachfolgend beschriebenen Dispositiv in befriedigender Weise gelöst werden.

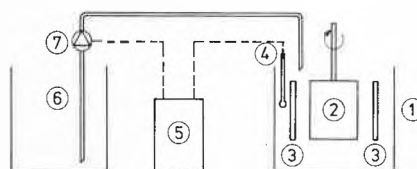


Abb. 2: Extraktion des halogensilberhaltigen Schlammes und elektrolytische Abscheidung des Silbers.

Der aus dem Abwasser gewonnene Schlamm wird im Behälter ① mit der doppelten Gewichtsmenge erschöpften Fixierbades versetzt, wie es in der Photographie üblicherweise anfällt. Solches Fixierbad weist in der Regel einen Silbergehalt zwischen 2–6 g/l auf, ist aber in der Lage, bis zu 20 g/l Silber komplex zu lösen. In diesen Schlamm/Fixierbadbrei wird ein als Kathode geschalteter, rotierender Zylinder aus rostfreiem Stahl ② eingehängt. Im Abstand von einigen Zentimetern ist kreisförmig um die Kathodenwalze die Anode angeordnet, welche aus mehreren, schmalen Graphitplatten ③ mit einer der Kathodenoberfläche vergleichbaren Nutzoberfläche besteht. Eine Vorrichtung schliesslich, bestehend aus einer pH-Messsonde ④, einem pH-Stat ⑤, einem Behälter für konzentrierte, wässrige Natronlauge ⑥ und einer Dosierpumpe ⑦ ist für die Konstanthaltung des pH-Wertes während der Elektrolyse besorgt. Ohne diese Vorrichtung wandert der pH-Wert der zu elektrolysierenden Lösung

rasch in den sauren Bereich ab und hat die Bildung von schwefliger Säure und elementarem Schwefel zur Folge. Zu hohe pH-Werte begünstigen die Bildung von Schwefelwasserstoff. Beide Vorgänge beeinträchtigen die Silberausbeute sowie die gute Haftung des Silbers an der Kathode.

Das Ende der Elektrolysezeit ist durch einen Silbergehalt des Schlamm/Fixierbadgemisches von 20–50 mg/l gekennzeichnet. Derart tiefe Werte werden aber nur dann erzielt, wenn das Silber im eingesetzten Schlamm praktisch vollständig als Halogensilber vorliegt. Die Reinheit des auf diese Weise an der Kathode gewonnenen Silbers liegt zwischen 96 und 99 %. Durch leichtes Klopfen oder Erwärmen der Kathode kann es ohne Mühe von letzterer befreit werden.

Nach dem Absetzen des entsilberten Schlamms im Extraktions/Elektrolysebehälter lässt sich das überstehende Fixierbad dekantieren und zum selben Zweck wieder verwenden. Die Rezyklierungsrate beträgt hierbei ungefähr 50–60 %. Die Entsorgung des Restschlamms geschieht in einer geeigneten Deponie oder durch Verbrennung.

Zur Zeit sind in Frankreich und in der Schweiz drei Anlagen im Betrieb, die nach dem geschilderten Prinzip zwischen 1 und 50 kg Silber pro Tag liefern. Die zu-

letzt dem Betrieb übergebene Anlage in der Firma Typon AG in Burgdorf ist durch die Ciba-Geigy Umwelttechnik in Basel projektiert und realisiert worden. Allerdings gelangte bei dieser Anlage nur die erste Verfahrensstufe zur Ausführung.

Tabelle 1: Zusammenstellung der für die Klärung eines Kubikmeters emulsionshaltigen Abwassers resp. Rückgewinnung eines Kilogramms metallischen Silbers erforderlichen Chemikalien- und Elektrizitätsmengen bei einem Silbergehalt des Abwassers von 1 g/l.

Verfahrensschritt 1		
Natriumchlorid	2	kg
Natronlauge 30 %	0,2	kg
kation. Flockmittel	0,5	kg
anion. Flockmittel	0,003	kg
Aluminium	0,05	kg
Elektrizität (ohne Antriebe)	2	kWh
Verfahrensschritt 2		
Fixierbad gebraucht	30	kg
Natronlauge 30 %	0,2	kg
Elektrizität (ohne Antriebe)	0,7	kWh

Die photographischen Prozesse im Zeitungsdruck



H. Zwicky*,
Typon AG, Burgdorf

Wenn Gutenberg durch die Erfindung des Buchdruckes eine Revolution auslöste, so wird die Anwendung photographischer Prozesse im Zeitungsdruck mindestens unsere Welt in wichtigen Teilen verändern. Der Schritt von der Herstellung einzelner Schriftstücke zur Anfertigung von Kopien mit Hilfe einer Druckform im 15. Jahrhundert mag grundlegender sein als der Schritt vom Bleisatz zum Lichtsatz. Für die heutigen Menschen sind die neuen Techniken jedoch umfassender.

Die grossen und wesentlichen Veränderungen im Zeitungsdruck und in der sehr schnellen Vermittlung von gedruckten Informationen liegen jedoch nicht auf photographischem, sondern auf dem elektronischen Gebiet. Das Abtasten von Bildern und Schriften und die Wiederaufzeichnung an irgendeinem Ort der Erde hat Geschwindigkeiten angenommen, an die man bis vor kurzem kaum glauben konnte. Die Photographie ist in diesem Prozess ein wichtiges, nicht aber das entscheidende Teilstück.

Um den Beitrag der Photographie für den Photo- und Lichtsatz im Rahmen des Zeitungsdruckes richtig zu orten, dient das folgende Schema über den Arbeitsablauf bei der Herstellung der Druckform für eine Zeitung. Die Photographie dient innerhalb dieses Arbeitsablaufes bei der Datenausgabe und für die Herstellung der Druckformen. Für die Datenerfassung und Datenspeicherung dienen andere Verfahren. So können die Daten bei der Datenausgabe über einen photographischen Prozess sichtbar gemacht werden, indem die einzelnen Bildelemente, hier in den meisten Fällen Buchstaben und Zahlen, auf eine lichtempfindliche Schicht aufbelichtet und entwickelt werden. Das entstehende Bild kann z. B. Korrekturzwecken dienen. Die vorzunehmenden Korrekturen werden mit Hilfe spezieller Geräte in die Datenverarbeitung zurückgegeben, neu

* Dr. H. Zwicky, stellv. Direktor, Typon Aktiengesellschaft für Photographische Industrie, CH-3400 Burgdorf

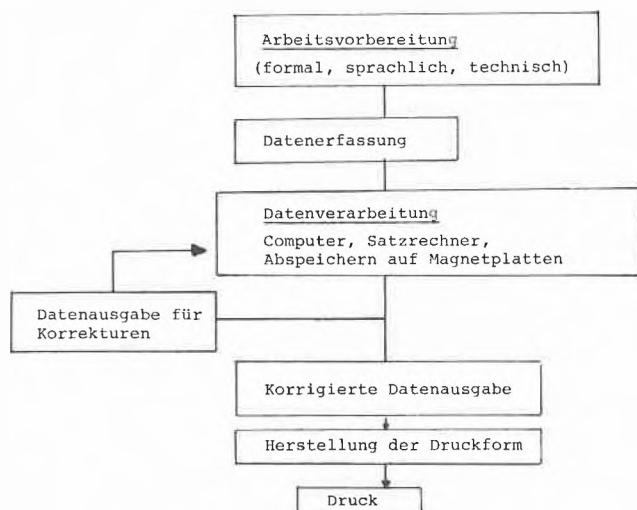


Abb. 1: Schematischer Ablauf des Arbeitsprozesses im Zeitungsdruck.

gerechnet und die definitiven Werte auf Magnetplatten abgespeichert. Gerne würde man mit den verarbeiteten, korrigierten und gespeicherten Daten direkt eine Druckform herstellen. Die Lichtempfindlichkeit von Offset- und Photopolymerschichten reicht jedoch heute noch nicht aus, um dies zu tun. Der Schritt über eine photographische Silberhalogenidschicht ist vorläufig nicht zu umgehen.

Wählt man für die Belichtung eine Buchstabenscheibe und belichtet Zeichen um Zeichen hintereinander auf die Silberhalogenidschicht, so spricht man von Photosatz. Erfolgt die Belichtung über einen Kathodenstrahl oder mit einem Laser so heisst das Verfahren Lichtsatz. Der Photosatz als ältere Variante stellt photographisch keine Probleme. Die Belichtungszeiten liegen in der Grössenordnung von 10^{-2} – 10^{-3} Sekunden pro Buch-

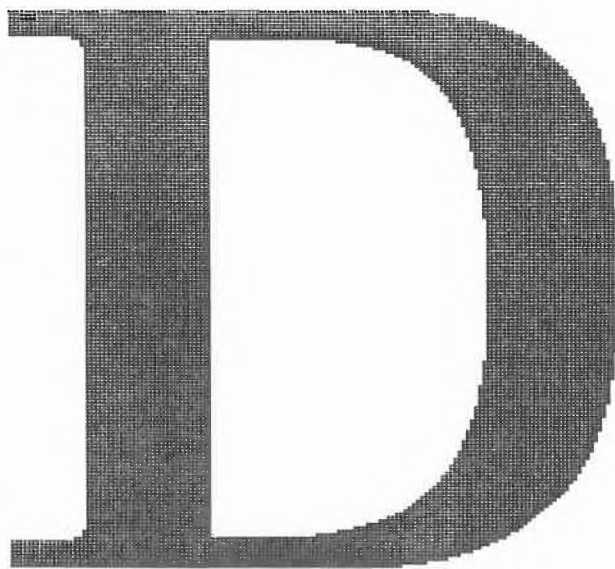


Abb. 2: Digitalbuchstabe.

staben und die Lichtquellen genügen, damit ein mittelpfndliches, steil arbeitendes Filmmaterial verwendet werden kann. Sehr häufig werden übliche Lithschichten eingesetzt, so wie sie seit langem für die Herstellung von Strich- und Rasterbildern in der graphischen Industrie dienen.

Im Gegensatz hierzu stellt der Lichtsatz besondere Anforderungen an das photographische Material. Die Schriftzeichen werden beim Lichtsatz in einzelne quadratische Bildelemente aufgelöst (Abb. 2) und je nach der Grösse dieser Quadrate und der Schreibgeschwindigkeit ergeben sich Belichtungszeiten pro Bildelement in der Grössenordnung von 10^{-7} – 10^{-8} Sekunden. Zur photographischen Erfassung dieser extrem kurzen Lichtsignale genügen übliche Silberhalogenidschichten nicht mehr. Die Folgeprozesse nach der Belichtung eines Silberhalogenidkornes laufen relativ langsam ab. Es entsteht deshalb bei diesen extrem kurzen Belichtungszeiten ein anders strukturiertes Latentbild als bei längerdauernder Lichteinwirkung und die Empfindlichkeit sinkt für eine gegebene Belichtung ab. (Reziprozitätsfehler). Für Lichtsatzmaterialien ist deshalb ein günstiges Kurzzeitverhalten ganz besonders wichtig. Die Belichtung, sowohl im Photosatz wie im Lichtsatz, ist eine reine Strichbelichtung. Aufzeichnungsprozesse mit sehr steilen Charakteristiken stehen deshalb im Vordergrund. Günstigste Voraussetzungen für eine hohe Aufzeichnungsqualität hätte der Lithprozess. Bei diesem verliert man aber, im Vergleich zu einer konventionellen Verarbeitung zu viel an Empfindlichkeit. Die Lithverarbeitung findet deshalb höchstens im Photosatz Anwendung, doch geht man auch da mehr und mehr auf sehr steil arbeitende, konventionell jedoch sehr schnell verarbeitbare Schichten über (rapid access). Für den Lichtsatz dienen spezielle Entwickler ohne Lithcharakter.

Vom photographischen Standpunkt aus spielt es keine Rolle ob sich diese lichtempfindlichen Schichten für den Photo- und Lichtsatz auf einem Papier- oder auf einem Filmmträger befinden. Mengenmässig überwiegen die Papiere, wobei natürlich kunststoffbeschichtete Papiere, die eine Schnellverarbeitung erlauben, verwendet werden. Papiere haben den Vorteil der besseren Lesbarkeit und des niedrigeren Preises.

Aus der photographisch aufgezeichneten Schrift und den Bildern werden dann die ganzen Zeitungsseiten zusammenmontiert. Diese Montage stellt das Original für den Reproduktionsprozess dar, der sowohl im Buch- wie im Offsetdruck erfolgen kann.

Üblicherweise wird von diesem Original zuerst ein Filmnegativ hergestellt, welches als Vorlage für die Herstellung der Druckform dient.

Erfolgt die Reproduktion im Buchdruck, so besteht diese aus einer Photopolymerplatte, und man benötigt für die Herstellung des Negativs eine besondere Silberhalogenidschicht.

Wird im Offsetdruck reproduziert dient ein ganz normaler, steil arbeitender Film (Lith- oder Line Film).

Für die eigentliche Druckformenherstellung benützt man photographische Prozesse besonderer Art (unkonventionelle photographische Verfahren).

Die zur Herstellung des Druckreliefs für den Buch- oder Hochdruck dienenden Photopolymerplatten besitzen einen Aufbau wie er in der Abb. 3 schematisch dargestellt ist. Über dem Schichtträger und einer Haftschrift befindet sich die für ultraviolettes Licht empfindliche Photopolymerschicht. Bei der Belichtung hinter dem als Ganzseitenkopie hergestellten Negativ wird an den lithdurchlässigen Stellen durch Polymerisations- und Vernetzungsprozesse die Alkalilöslichkeit der unbelichteten Schicht aufgehoben. Beim anschliessenden Auswaschprozess entsteht das Druckrelief.

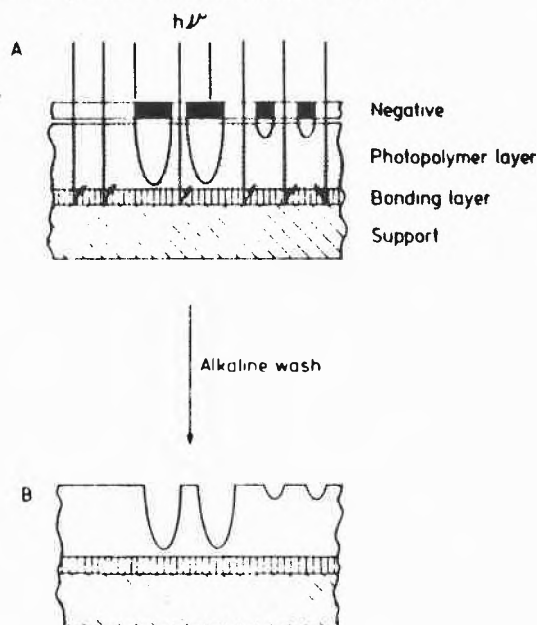


Abb. 3: Photopolymerplatte.

Es hat sich gezeigt, dass für das einwandfreie Kopieren auf Photopolymerplatten die gebräuchlichen photographischen Filme ungeeignet sind. Für den richtigen Vernetzungsablauf spielt die Anwesenheit von Sauerstoff eine ausschlaggebende Rolle. Zur Vermeidung eines allzu engen Kontaktes zwischen Negativ und Kopierplatte werden deshalb halbmattierte Filme eingesetzt, die speziell für diese Anwendung hergestellt werden, in ihren photographischen Eigenschaften aber den handelsüblichen Lith- und Linefilmen entsprechen. Die Photopolymerschicht selbst besteht aus einem Basismaterial, dem ein Vernetzer beigegeben wird. Bei der Belichtung werden die linearen Makromoleküle des Basismaterials über den Vernetzer zu einem dreidimensionalen unlöslichen Makromolekül verbunden. Die folgende Tabelle zeigt den Aufbau einiger Handelsprodukte.

Für die Reproduktion im Offsetverfahren, was im Zeitungsdruck heute noch weniger gebräuchlich ist als der Hochdruck, gibt es eine grosse Zahl verschiedener lichtempfindlicher Schichten, die sich hierzu eignen.

Tabelle 1: Grundstoffe einiger marktgängiger Photopolymerplatten

Handelsname	Basismaterial	Vernetzer
Dycryl	Cellulose-Bernsteinsäurehalbester	Pentacrythrit-triacrylat
Cyrel	Isopren-Styrol-copolymerisat	Vinylverbindungen
Nylonprint	Polyamid	bifunktionelles Acrylamid
Letterflex	Polyurethan mit Allylgruppen	polyfunktionelle Mercaptane
Merigraph	ungesättigte Polyester	Vinylverbindungen
Flexomer	Polyurethane	Trimethylol-propantriacrylat

Die Lichtempfindlichkeit sehr vieler Offsetschichten, basiert auf der Lichtempfindlichkeit von Diazosalzen. Wenn bei den üblichen Diazoschichten die Farbstoffbildung zur Bilderzeugung dient, werden bei den Offsetplatten die Zersetzungsprodukte der Diazosalze für die Bildbildung ausgenutzt. Gegenüber bestimmten Kolloiden besitzen diese eine härtende Wirkung, so dass man durch Auswaschen ein, wenn auch sehr flaches Relief erzeugen kann. Die beschichteten Stellen übernehmen beim Druckprozess die Farbe und geben sie an das Papier weiter, die unbeschichteten sind farbabstossend.

Offsetplatten können sowohl positiv wie negativ arbeitend sein. Entsprechend benötigt man eine negative oder positive Kopie der Druckvorlage.

Ein weiterer wichtiger Offsetprozess wurde auf der Basis der Silbersalzdifusionsverfahren aufgebaut. Eine belichtete Silberhalogenidschicht wird in Gegenwart eines Thiosulfat enthaltenden Entwicklers auf eine Kontaktschicht (Offsetplatte) gebracht. An den unbelichteten Stellen wird auf der Kontaktschicht Silber abgeschieden und die Farbaufnahmefähigkeit der Oberfläche stark verändert. Nach dem Trennen der beiden Schichten dient die Kontaktschicht als Flachdruckform. Dieses Verfahren hat den Vorteil der relativ hohen Lichtempfindlichkeit und dürfte am ehesten die Chance haben, um unter Umgehung photographischer Zwischenbilder direkt von der Datenspeicherung zur fertigen Druckform zu gelangen.

Corrigenda

Durch ein Versehen ist in CHIMIA 32 (1978) 473, Nr. 12 (Dezember) ein teilweise unrichtiger Text eingerückt worden. Nach Erfassung der Schadstoffexpositionen (toxische Gase und Stäube in der Luft) von Mitarbeitern während der Arbeitszeit

muss es an Stelle des dort Gesetzten heissen:

Die einzelnen Teilgebiete wurden durch Spezialisten der Firmen CIBA-GEIGY und LONZA sowie der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt, SUVA, behandelt.

Im ersten Referat versuchte L. Scheck die aktuelle Situation zu beschreiben und eine Gesamtübersicht der verschiedenen Messtechniken zu geben. Andererseits beschrieb Dr. H. L. Küng die Schadstofffassung als Dienstleistung für eine sinnvolle präventive Arbeitsmedizin.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Schweizerische Chemiker-Verband im Jahre 1978

Wie im vorhergehenden Jahresbericht vorausgesagt wurde, bedeutete 1978 eine Anhäufung von Grossveranstaltungen mannigfaltiger Art. Damit verbunden waren überdurchschnittlich grosse Anstrengungen für alle Organisationsverantwortlichen. Zurückblickend kann festgestellt werden, dass sich ein «Ende gut – Alles gut» realisieren liess.

Wintertagung und 59. Generalversammlung in Muttenz vom 4. Februar 1978

Unter dem Titel *Umweltprobleme in der chemischen Industrie* haben uns zuerst inmitten eines Ballungsgebietes unserer einheimischen Industrie sehr kompetente Referenten über die ganze Problematik der Materie orientiert. Anschliessend bot sich Gelegenheit, die Kläranlagen RHEIN (Industrie- und Kommunalabwässer) und Sisseln (ROCHE- und Kommunalabwässer) zu besichtigen. Den überaus zahlreichen Tagungsteilnehmern wurde bei der Veranstaltung deutlich vor Augen geführt, wie schwierig die Industrieabwässer zu reinigen sind und welcher enormer Aufwand an Entwicklung geeigneter Verfahren, Realisation von Kläranlagen und deren Betrieb nötig ist.

Aufgrund des allgemeinen Interesses und wegen der Kompetenz der Referenten wurden die Vorträge vollinhaltlich publiziert (CHIMIA 32 (1978) 127 ff. und 173 ff.). Allen Herren und den Firmen, welche uns ihr Wissen so offen zur Verfügung stellten, gebührt unser bester Dank.

59. Generalversammlung – Verleihung des «Preises des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1977»

Da diesmal keine Wahlen vorzunehmen waren, wickelten sich die Diskussionen über die statutarisch vorgeschriebenen Traktanden rasch ab. Wenn der Berichtstatter ein Vorkommnis besonders hervorhebt, dann ist es der Wechsel des Vorsitzes der «Wissenschaftlichen Kommission» von Dr. Jean Druey (CIBA-GEIGY) an Dr. Hanspeter Pfander (Universität Bern). Der Vorsitzende beleuchtete noch einmal die grossen Verdienste, die sich Herr Druey für unsere Belange erworben hat und dankte ihm auch für die Bereitschaft, seinem Nachfolger mit Rat und Tat zur Verfügung zu stehen (CHIMIA 32 (1978) 138). – Im Rahmen der Generalversammlung konnte auch der «Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1977» verliehen werden. Das unter dem Vorsitz von Prof. Dr. W. Simon stehende Elektionsgremium entschied sich unter verschiedenen bestausgewiesenen Bewerbern für den zur Zeit in den USA wirkenden Dr. Frederico Graf. Laudatio siehe CHIMIA 32 (1978) 138.

6. Internationales Makromolekulares Symposium, Interlaken, 8./9. Juni 1978

Die unter der bewährten Leitung von Prof. Dr. H. Batzer, CIBA-GEIGY, durchgeführten Vorbereitungen boten wieder beste Gewähr für einen vollen Erfolg dieser Veranstaltung. Obschon die Teilnehmerzahl unseren Erwartungen nicht ganz entsprach, standen Vorträge und Diskussionen durchwegs auf hohem fachlichem Niveau. Von den Tagungsteilnehmern wurde ganz besonders der gute Geist, der die Tagung trug, hervorgehoben. Es wurde angeregt, 1981 ein weiteres Makromolekulares Symposium durchzuführen. Prof. H. Batzer erklärte sich freundlicherweise bereit, auch dieser Veranstaltung Gvatter zu stehen. Ihm, den Herren der Komitees sowie der CIBA-GEIGY AG, welche uns immer grosszügig zur Seite steht, gebührt unser ganzer Dank.

7. ILMAC und 5. Schweizerisches Treffen für Chemie, Basel, 12.–16. September 1978

Die Vorbereitungen zu diesen für uns schon zur Tradition gewordenen Veranstaltungen standen unter den bewährten Leitungen unseres Ehrenpräsidenten und Vorsitzenden der ILMAC, Dr. Max Lüthi, und unseres Vizepräsidenten, Prof. Dr. Tino Gäumann. Dass die erneute Durchführung der ILMAC der Erfüllung eines Bedürfnisses entspricht, geht schon aus der Tatsache hervor, dass die Zahl der Aussteller und die belegte Standfläche trotz Rezession eine neue Steigerung erfahren hat.

Das auf Wunsch der Muba durchgeführte Experiment, ILMAC und SURFACE als Parallelveranstaltungen zu gestalten, hat sich offenbar für alle drei Partner gut ausgewirkt. Auf eine Umfrage an die Aussteller äusserten sich 67 resp. 84% dafür, die beiden Veranstaltungen wieder zur gleichen Zeit durchzuführen. Im Rahmen der genannten Befragung haben sich jetzt schon 71% der Aussteller für eine erneute Teilnahme an der 8. ILMAC 1981 ausgesprochen. (Siehe ILMAC-Ausblick und -Rückblick in CHIMIA 32 (1978) 296 und 435).

Aus diesen Äusserungen geht hervor, dass unserem Ehrenpräsidenten, Dr. Max Lüthi, bei der Gründung und der bisherigen Gestaltung der ILMAC grösste Verdienste zukommen. Mit nie erlahmendem Elan und grosser Klugheit – wenn nötig auch mit gut dosierter Härte – hat er «die Fäden gezogen». Für diesen unentwegten Einsatz, der eine Voraussetzung zum Erfolg war, gebührt Dr. Max Lüthi unser Dank und unsere volle Anerkennung. – Wir alle bedauern es, dass Max Lüthi seine Aufgabe nun als erfüllt betrachtet und das ILMAC-Präsidium in jüngere Hände legen möchte. Gerne haben wir dabei zur Kenntnis genommen, dass wir auch in Zukunft mit seinem klugen Rat und seinem klaren Urteilsvermögen rechnen dürfen. Wir danken Max Lüthi von ganzem Herzen!

Das 5. Schweizerische Treffen für Chemie, ebenfalls aufgrund von Dr. Lüthi's Initiative entstanden, nahm diesmal einen eher ruhigen Verlauf. Laut einer Statistik der Muba wurden die Vortragsreihen von 673 zahlenden Teilnehmern besucht. Dazu ist allerdings zu bemerken, dass die am Eröffnungstage vom «Schweizerischen Komitee für Chemie» gestalteten Vorträge bei freiem Eintritt ein überaus gutes Echo fanden. Die Podiumsdebatte war als eine Fortsetzung der 1976 durchgeführten Veranstaltung «In der Debatte Chemie» gedacht und sie hat die Erwartungen erfüllt. Als besonderer Höhepunkt kann wieder die von unserem Vorstandskollegen Leo Scheck organisierte Freitagveranstaltung der «Vereinigung diplomierter Chemiker HTL» betrachtet werden. Das Thema *Erfassung der Schadstoffexposition von Mitarbeitern* fand grosses Interesse. Die Vorträge sind vollinhaltlich in CHIMIA 32 (1978) 473 ff. abgedruckt.

1. Europäischer Kongress für Bio-Technologie und Gründung einer «Europäischen Föderation für Bio-Technologie», Interlaken, 25.–30. September 1978

Dass diese von der DECHEMA (Prof. Dr. D. Behrens und Mitarbeitern) bestens vorbereitete Veranstaltung einem Bedürfnis entsprach, geht aus der Teilnehmerzahl von 750 aus 36 Ländern und aus allen Kontinenten hervor. Der Berichtstatter gehörte ebenfalls dem Vorbereitungskomitee an und er hat am 25. September 1978 als Vertreter des SchV die Gründungsurkunde für die «Europäische Föderation für Bio-Technologie» mitunterzeichnet. In Zukunft wird unser Verband durch Dr. Johannes Lüthi, Gebrüder Sulzer, vertreten sein. – Der in drei Parallel-Vortragsreihen durchgeführte Kongress fand ein gutes Echo; der zweite Kongress ist für 1981 in England vorgesehen.

All diese Veranstaltungen endeten mit besten Erfolgen. Trotzdem stellte der Vorstand mit Bedauern fest, dass sie von einer relativ

bescheidenen Anzahl unserer Mitglieder besucht werden. Schade, dass diese Gelegenheit der Weiterbildung und des Gedankenaustausches nicht mehr ausgenützt wird.

Befreundete Organisationen

Die Kontakte mit dem «Schweizerischen Komitee für Chemie» und seinen Mitgliedern waren – wie in der Vergangenheit – sehr gut. Noch keine direkten Berührungspunkte bildeten sich dagegen mit der SNG, aber dies wird sich noch verbessern. Die Verbindungen mit den europäischen Föderationen für «Chemieingenieurwesen» und für «Korrosion» wurden durch die Vorstandsmitglieder Prof. Dr. W. Richarz resp. dipl. chem. L. Scheck wahrgenommen, während Dr. J. Lüthi ohne Zweifel versuchen wird, bei den «Biotechnologen» Kontakt zu finden.

CHIMIA

Die Herren Prof. Dr. Hs. Nitschmann und Dr. M. Lüthi besorgten in gewohnt zuverlässiger Art die Redaktionsgeschäfte und es gebührt diesen beiden Freunden unser ganzer Dank. In diesen Dank sei auch Fräulein *Marlise Zesiger* eingeschlossen, die uns leider auf Jahresende verlässt und durch Fräulein *Beatrice Köchli* ersetzt wird. Zu speziellem Dank sind wir auch Dr. H. P. Stauffer verpflichtet, ist er doch vorübergehend für den erkrankten «Praxis, Technik»-Redaktor eingesprungen. Mit der BAG – den Herren *H. Brunner* und *Ch. Müller* – waren die Kontakte sehr gut. Es ist höchst erfreulich, von Herrn Brunner zu vernehmen, dass die CHIMIA-Rechnung auch 1978 für die BAG erfolgreich abschliessen wird. Das Redaktionssekretariat stellte uns traditionsgemäss folgende Statistik zur Verfügung:

	1977	1978
Seitenzahl	500	520
Artikel total		
(Forschung, Wissenschaft und Praxis, Technik)	76	72
Autoreferate von Einzelvorträgen	22	27
Tagungsberichte mit Autoreferaten	4	2
Buchbesprechungen	79	53

Erneut sei die Bitte wiederholt, die CHIMIA möglichst gut zu studieren und nach Möglichkeit die Inserenten zu berücksichtigen. Nur unter diesen Umständen können sich die massiven Stützungsbeiträge, welche der SChV aus seinem Zeitschriftenfonds jedes Jahr an unsere Zeitschrift leistet.

Sekretariat und Quästorat

Diejenigen, welche die vorstehenden Zeilen aufmerksam lasen, werden verstehen, dass die durchgeführten Veranstaltungen von unserem Sekretär Rechtsanwalt *E. A. Dünkelberg* und unserem Quästor *W. Burri* Sonderanstrengungen erforderten. Es sei ihnen an dieser Stelle für ihren Einsatz herzlich gedankt. Daneben besorgte unser Sekretär die laufenden Geschäfte mit gewohnter Zuverlässigkeit. Eine erfolgreich abgeschlossene Aktion sei lobend erwähnt: Es handelt sich um unsere Anstrengungen, *diplomierten Chemikern HTL* weiterhin in der Herstellung, der Qualitätskontrolle und beim Vertrieb von Arzneimitteln leitende Funktionen zuzubilligen. In einer von der IKS in die Vernehmlassung gegangenen Richtlinie sind für solche Aufgaben *diplomierte Chemiker HTL* ausdrücklich zugelassen. Unser Sekretär hat sich auch in der Berichtsperiode für stellenlose Mitglieder eingesetzt und konnte dabei einige Erfolge verzeichnen. Es ist immer wieder festzustellen, dass es relativ schwierig ist, für Chemiker über 45 Jahre Stellen zu finden, selbst wenn diese über beste Zeugnisse und über grosse Erfahrung verfügen. – Zusätzliche Arbeiten ergaben sich auch durch die Vorbereitung des 7. Internationalen Farbensymposiums, das im Herbst kommenden Jahres in Interlaken zur Durchführung gelangen wird.

Die nachfolgende Zusammenstellung orientiert über die Mitgliederbewegung:

Mitgliederbestand am 1.12.1977		1093
Eintritte	23	
Austritte		28
Todesfälle		6
Abgestorben		2
	23	36
Abnahme		13
Mitgliederbestand am 1.12.1978		1080

Durch den Tod haben wir folgende Freunde verloren:

Dr. *Alfons Ammann*, Zürich
 Dr. *Willy Bédert*, Vevey
 Dr. *Frank Fischler*, Männedorf
 Prof. Dr. *Gerold Schwarzenbach*, ETHZ
 Prof. Dr. *Emil Hardegger*, ETHZ
Franz Schmucki, dipl. Chem. HTL, Buchs/SG
 Dr. *Emil Suter*, Kilchberg/ZH

Ferner beklagen wir den Hinschied von Prof. Dr. *Otto Jaag*, ETHZ. Obschon Nichtmitglied, nahm er an unserer Tätigkeit regen Anteil. In einer Arbeit (CHIMIA 32 (1978) 357) wurde seiner gedacht.

Wie aus obiger Statistik hervorgeht, haben wir wieder eine Abnahme des Mitgliederbestandes zu beklagen. Dieser wäre noch gravierender, wenn nicht unser Aktuar, *Paul Koller*, durch eine weitere Werbeaktion eine ganze Anzahl Kollegen für uns hätte gewinnen können. Auch hierfür gebührt Herr Koller unser bester Dank.

Ausblick – Dank

Wie erwähnt, wird im kommenden Jahr mit dem 7. Internationalen Farbensymposium lediglich eine Grossveranstaltung durchgeführt werden. Daneben organisiert Dr. *H. Pfander* die Wintertagung 1979 und voraussichtlich einen weiteren Anlass mit allgemein interessierendem Thema. – Unsere Mitglieder können versichert sein, dass wir uns auch 1979 bemühen werden, sinnvoll für sie tätig zu sein. Aus diesem Grunde sind wir ihnen für jede Unterstützung dankbar.

Wie ersichtlich, wurde in der Berichtsperiode viel getan, wodurch das Ansehen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes gefestigt und gefördert wurde. Allen, die zu diesem Gelingen Beiträge in irgend einer Form geleistet haben, dankt der Unterzeichnete herzlich.

Feldbrunnen,
 Dezember 1978

Ihr Präsident:
 Dr. *Max Rutishauser*

Wintertagung und Generalversammlung 1979

Freitag, 23. Februar 1979 in Broc (FR)

Thema der Wintertagung:

Lebensmittelchemie und Lebensmitteltechnologie

Programm

- 08.59 Ankunft des Schnellzuges in Freiburg aus Bern–Zürich
- 09.06 Ankunft des Schnellzuges in Freiburg aus Lausanne–Genf
anschliessend Abfahrt des GFM-Extrabusses nach Broc
- 09.45 Begrüssung der Teilnehmer durch Herrn Direktor *M. Müller*
anschliessend Filmvorführung und Besuch der Fabrik
- 11.45 Dr. *W. Rostagno*: «Aspects scientifiques de la technologie chocolatière»
- 12.30 Mittagessen im Restaurant der Fabrik
- 14.00 Generalversammlung des SChV
- 15.00 Dr. *U. Bracco*: «Chimie et physico-chimie du beurre de cacao et des graisses utilisées en chocolaterie et confiserie»
- 15.30 Dr. *G. F. Schubiger*: «Derniers développements de la législation sur les denrées alimentaires en général et le chocolat en particulier»

- 16.00 Abfahrt des GFM-Busses nach Freiburg mit Anschluss an die Schnellzüge
 16.45 nach Bern–Zürich
 18.04 nach Lausanne–Genf

Den Mitgliedern des SchV wird eine persönliche Einladung zugesandt. 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.

Neue Mitglieder

- Allegrì-Burnier Rose-Florence*, Dipl. Ing. Chemikerin HTL, St. Johannring 79, 4056 Basel
Amrein Andreas, Stud. Chem. HTL Winterthur, Tobelstrasse 16, 8400 Winterthur
Arter Erich, Stud. Chem. HTL Winterthur, Wartstrasse 20, 8400 Winterthur
Badertscher Martin, Stud. Chem. HTL Winterthur, Stephanshornstrasse 23, 9016 St. Gallen
Bossert René, Dipl. Ing. Chem HTL, Route Joseph Chaley 25, 1700 Fribourg
Bräm Kurt, Stud. Chem. HTL Winterthur, Hofackerstrasse 5, 8952 Schlieren
Breu Kurt, Stud. Chem. HTL Winterthur, Kornweg 2, 8405 Winterthur
Caslavska Jitka, Chemie-Studentin HTL Burgdorf, Hübeliweg 3, 3052 Zollikofen
Eugster Manfred, Stud. Chem. HTL Winterthur, Mattenbachstrasse 31, 8400 Winterthur
Frei Urs, Stud. Chem. HTL Winterthur, Wartstrasse 288, 8408 Winterthur
Friedli Urs Markus, Stud. Chem. HTL Burgdorf, Sunnmätteli, 3812 Wilderswil
Hauenstein Peter, Stud. Chem. HTL Winterthur, Studentenzentrum «Türmlihuus», Technikumstrasse 36, 8400 Winterthur
Huber Stefan, Stud.-Chem. HTL Burgdorf, Bahnhof, 4563 Gerlafingen
Hüsser Stephan, Dipl. Ing. Chem. HTL, Säckingerstrasse 17, 4310 Rheinfelden
Jörg Erwin, Stud. Chem. HTL Winterthur, Technikumstrasse 36, 8400 Winterthur
Kamm Max, Dipl. Ing. Chem. HTL, Badenerstrasse 397, 8008 Zürich
Leisibach Erwin, Dipl. Ing. Chem. HTL, Stauffacherstrasse 25, 8200 Schaffhausen
Mäder Urs, Stud. Chem. HTL Winterthur, Neuhauserstrasse 19, 8500 Frauenfeld
Muri Marcel, Stud. Chem. HTL Winterthur, Burgstrasse 132, 8408 Winterthur
Ruch Oskar, Stud. Chem HTL Muttentz, Möhlinstrasse 20, 4464 Maisprach BL
Sarbach Jürg, Dipl. Ing. Chem. HTL, Aubrigstrasse 35, 8645 Jona
Stampfli Rolf, Stud.-Chem. HTL Burgdorf, Luzernstrasse 91, 4554 Etzikon
Steiger Gérald, lic. phil. nat., p. A. Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, 3097 Liebefeld
Stierli Felix, Dipl. Ing. Chem. HTL, General-Guisan-Strasse 57, 4054 Basel
Strässle Karl, Stud. Chem. HTL Muttentz, Burggartenstrasse 37, 4133 Pratteln
Truong Than-Binh, Stud. Chem. HTL Winterthur, Technikumstrasse 36, 8400 Winterthur
Ulli Hans-Peter, Stud. Chem. HTL Winterthur, Kanzlerweg 4, 8302 Kloten
Vetsch Wolfgang, Stud. Chem. HTL Winterthur, Haus am Rain, 9214 Kradolf
Vollenweider Urs, Stud. Chem. HTL Winterthur, Kernstrasse 27, 8406 Winterthur
Wehrli Werner, Dipl. Ing. Chem. HTL, Rastatterstrasse 44, 4057 Basel

Weiss Esther, Chemie-Studentin HTL Burgdorf, Felseggstrasse 33, 3400 Burgdorf

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert 2 Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Chronik

Geburtstag

Zum 60. Geburtstag (2. Januar 1979) von Professor Dr. Hans Dahn, Lausanne

Lieber Herr Professor Dahn,
 Den 60. Geburtstag zu feiern, heisst doch auch die Zeit für einen Augenblick anhalten, um aus Rück- und Ausschau neue Ziele zu erstellen und zu erwünschen. Dabei sieht der Aussenstehende nur an das getane Werk heran; für ihn sind es Fakten, er kann bestenfalls errahnen, was an persönlichem Einsatz hineingelegt worden war.

Ihr Wirken als Lehrer und Forscher begann vor knapp 30 Jahren an der Universität Basel mit Beiträgen zur Synthese, Strukturanalyse und Reaktivität von resonanzstabilisierten En-diolen und ihren Oxidationsprodukten, den Polykarbonylverbindungen. Radioaktiver und schwerer Kohlenstoff waren dem Organiker gerade eben verfügbar geworden und erlaubten die Synthese selektiv markierter Substrate, deren weitere Umsetzung neue und bessere Informationen zum Ablauf des reaktiven Geschehens lieferte. Das Verhalten von Sauerstofffunktionen stand bei diesen Arbeiten unwillkürlich im Brennpunkt; kaum wurde Wasser erhältlich, in dem die stabilen Isotope des Sauerstoffs angereichert waren, benützten Sie diese ebenfalls, um Reaktionsabläufe mechanistisch besser zu erfassen. Die reversible Hydratisierung von Karbonylfunktionen, anhimere Beteiligung des Sauerstoffs bei Solvolysen und Ringschlüssen, Isomerisierung von Allylestern und α , β -ungesättigten Ketonen, aber auch grundlegende Beiträge zur kernmagnetischen Anwendung [^{17}O]-markierter Verbindungen, kennzeichnen diese Schaffensperiode am Basler Institut.

Die Entwicklung neuer Forschungstechnologien auf dem Gebiete der Chromatographie und der Spektroskopie ging Hand in Hand mit dem Auffinden verbesserter Methoden und neuer Kriterien zum Erstellen der chemischen Reaktionskinetik. Ihre kinetischen Arbeiten zur Oxidation der Ascorbinsäure mit Hilfe verschiedenster Derivate der salpetrigen Säure waren grundlegend für ein erweitertes Verständnis des Ablaufes von Nitrosierungsreaktionen. Weitere Arbeiten über den Verlauf der Bildung von Folgeprodukten aus verschiedensten Diazokarbonylverbindungen schliessen sich an und führen zu einem besseren Verständnis der Katalyse durch Säuren und Basen. Hier erbrachte der Einsatz von Isotopen des Wasserstoffs wertvolle und eindeutige Informationen zum reaktiven Geschehen. – Die Ergebnisse dieser Forschungen sind in über 100 Publikationen dem interessierten Wissenschaftler zugänglich.

Den Ablauf chemischer Reaktionen kinetisch zu erfassen, setzt aber voraus, dass die entsprechenden Substrate zur Verfügung stehen. Die dazu notwendigen Synthesen in der Reihe der Nitroso- und Diazoverbindungen sind spannungsgeladen in jeder Hinsicht; es soll auch vorgekommen sein, dass solche Derivate sich mit «hörbarer» Geschwindigkeit in ihre Folgeprodukte umordneten. Weiterhin ist ein bestmögliches Erfassen aller Reaktionsprodukte die unumgängliche Voraussetzung für die Aussagekraft kinetischer Messungen. Ein fundiertes Wissen auf praktisch jedem Gebiet der chemischen Analytik wird daher Voraussetzung.

Methoden der Synthese einer definierten Verbindung, die Deutung des Ablaufs einer chemischen Reaktion auf Grund der analytisch erfassten Reaktionsprodukte und messend verfolgt

Reaktionsparameter sind Grundpfeiler in der Ausbildung eines Chemikers. Als Lehrer haben Sie diese Linie eingehalten und so Ihren Schülern ein solides Fundament für die weitere berufliche Tätigkeit mitgegeben.

Als im Frühjahr 1961 Ihre Berufung zum Leiter des organisch-chemischen Instituts der Universität Lausanne erfolgte, war dies nur eine erste Anerkennung ihrer erzieherischen und wissenschaftlichen Tätigkeit. Doch die Bürde, unausbleiblicher Geselle jeglicher Würde, blieb nun nicht länger aus. Galt es doch zunächst, die notwendigen Einrichtungen zum Betrieb eines zeitgemässen Hochschulinstituts aufzubauen und die entsprechende Infrastruktur, auch in Hinsicht des Lehrprogrammes, zu schaffen. Kaum einer, der heute in Ihrem Institut arbeitet, kann ermessen, wieviel persönliche Zeit und Kraft eingebaut ist, damit dem jungen Forscher das notwendige Rüstzeug vermittelt werden kann. Sie haben über diese Tätigkeit nie Aufsehen gemacht; dass sie aber nicht verborgen blieb, dafür zeugt die Tatsache, dass Ihr Mitwirken beim Erneuern und Verbessern des Chemieunterrichts an den Schweizer Hochschulen allgemein, insbesondere aber an den westschweizer Universitäten, durch die Einführung des «3^e cycle», sichtbar Früchte trug. Ihr Wirken als Mitglied des nationalen Forschungsrates beim schweizerischen Nationalfonds ist ein anderer Beweis dafür, dass Ihnen die Situation unserer Hochschulen nicht gleichgültig ist.

Ihre ehemaligen Schüler freuen sich mit Ihnen, wenn Sie, lieber Herr Professor Dahn, an Ihrem 60. Geburtstag so reiche Rückschau halten dürfen und wünschen Ihnen viel Mut und das notwendige Glück, um in den kommenden Jahren Ihr Wirken als Forscher und Lehrer zum Nutzen vieler weiterzuführen. *H. M.*

Ruzicka-Preis 1978

Den Ruzicka-Preis für Chemie 1978 erhielt Dr. *Werner Hug*, Privatdozent an der Universität Freiburg. Hug hat eine wesentliche Verbesserung der spektroskopischen Methoden (Raman-Spektroskopie) erreicht, die für die Erfassung der räumlichen Anordnung von Atomen in Molekülen verwendet werden.

Ehrungen

Université de Lausanne. Die Universität Lausanne verlieh an ihrem diesjährigen «Dies academicus» die Würde eines Ehrendoktors an Prof. Dr. *Edgardo Giovannini*, «à l'homme de science dont l'enthousiasme, l'autorité et l'allant ont servi de façon éminente la cause de la chimie en Suisse». Der Geehrte ist Direktor des Institut de Chimie Organique der Universität Fribourg, Hauptredaktor und Präsident der Redaktionskommission der *Helvetica Chimica Acta*; er gehört auch zu den Beratenden Wissenschaftlichen Mitarbeitern der CHIMIA. Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und die Redaktion der CHIMIA gratulieren Professor Giovannini herzlich zu dieser Auszeichnung.

Mitteilung der Redaktion

Auf Ende 1978 hat Fräulein *Marlise Zesiger* ihre Mitarbeit an der Redaktion der CHIMIA, bedingt durch hauptberuflichen Stellenwechsel, aufgegeben. Fräulein Zesiger war der Redaktion, insbesondere dem unterzeichneten Redaktor, seit 1. Juli 1974 als Sekretärin behilflich. Den Teil Chronik und Veranstaltungen hat sie weitgehend selbständig betreut. Für ihre kompetente und zuverlässige Mitarbeit gebührt ihr Anerkennung und Dank der Redaktion.

Neue Redaktionssekretärin ist seit 1. Januar 1979 Fräulein *Beatrice Köchli*, hauptamtlich Direktionssekretärin am Institut für Organische Chemie der Universität Bern (Adresse: Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Tel. 031 65 43 11).

H. Nitschmann

Veranstaltungen

Inland

Berner Chemische Gesellschaft. 24. Januar 1979: Prof. Dr. *K. Wüthrich* (Institut für Molekularbiologie und Biophysik, ETH Zürich, Hönggerberg, 8093 Zürich), Dynamische räumliche Strukturen von Proteinen in Lösung. – 7. Februar 1979: Dr. *F. L'Eplattenier* (Zentrale Forschungslaboratorien, Ciba-Geigy AG, 4002 Basel), Neuartige N-Heterozyklen und ihre Metallkomplexe (jeweils um 17.15 Uhr im Mittleren Hörsaal EG 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 25. Januar 1979: Dr. *P. Jagrovic* (Multitec AG, Wankdorfstrasse 66, 3014 Bern), Elektrophotographie auf Normalpapier. – 8. Februar 1979: Dr. *R. Steiger* (Ciba-Geigy Photochemie AG, 1723 Marly), Modell-experimente zur spektralen Sensibilisierung mit Hilfe von monomolekularen Schichtsystemen an Silberhalogeniden (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C2, Clausiusstrasse 26).

Université de Genève. Cours (avec certificat) de Chimie Analytique de l'Environnement (pour post-gradués) du 23 avril 1979 à fin mars 1980. Inscription jusqu'au 31 janvier 1979. Renseignements: Département de Chimie minérale et analytique, Secrétariat, Faculté des Sciences II, 1211 Genève 4, Tél. 022 219355 (interne 2046).

Symposium für Thermoanalytik

18. bis 20. April 1979

Rapperswil/SG

Die Schweizerische Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie (STK) und die Gesellschaft für Thermische Analyse (GEFTA e. V.) organisieren diese Tagung über Themen der Thermoanalytik, der Kalorimetrie und der angewandten chemischen Thermodynamik.

Informationen zu dieser Tagung erteilt:

Dr. E. Marti, Ciba-Geigy AG, K-127.5.70, CH-4002 Basel

Buchbesprechung

Ausgewählte Übungsbeispiele zur Nomenklatur Organischer Verbindungen

Von *H. Falk*. 162 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1978. Preis geheftet DM 16,80.

Die im vorliegenden Band zusammengetragene Sammlung enthält 574 Übungsbeispiele zur Nomenklatur organischer Verbindungen. Ob nun die Fertigkeit, Formelbilder aus Namen abzuleiten, oder jene, aus Namen Strukturformeln zu rekonstruieren, erreicht werden soll, bestimmt die Handhabung des Textes. Zu jeder Formelnummer findet sich ein Name im Komplementärteil. Anordnung und Abfolge der Beispiele folgt didaktischen Überlegungen: Aufbauend auf die Handhabung von Stammsystemen und daraus abgeleiteter Radikale wird in aufeinanderfolgenden Abschnitten durch die Auswahl der Beispiele versucht, das Erlernen durch Wiederholung zu festigen, um schliesslich zur Nomenklatur substituierter Systeme vorzudringen. Im Rahmen dieser Gruppe sind auch Beispiele vorhanden, bei denen die Anwendung der stereochemischen Nomenklatur (soweit sie auf die Zuordnung der Konfiguration an Doppelbindungen und Chiralitätszentren bezogen ist) im Vordergrund steht.

K. Meier

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Abwasserreinigung auf kleinstem Raum mit dem Bio-Hochreaktor von Hoechst

Gerhard Leistner*, Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt

Einleitung und Zielsetzung

Für die Reinigung von industriellem Abwasser sind mehrere Teilreinigungsstufen erforderlich, die das Wasser in richtiger Reihenfolge und Verweilzeit durchlaufen muss. Ganz grob unterscheidet man die chemische, mechanische und die biologische Stufe. In aller Regel kann auf keine dieser Stufen verzichtet werden. Ebenso gilt, dass die biologische Stufe

- das Kernstück darstellt,
- anteilig den meisten Platz und die höchsten Kosten verursacht,
- und schon immer im Mittelpunkt langwieriger Versuche gestanden hat.

Die im besonderen Masse vom Wasser abhängige chemische Industrie hat schon frühzeitig mit der Lösung ihrer Abwasserprobleme begonnen. In den Anfängen – etwa Ende der fünfziger, Anfang der sechziger Jahre – musste zunächst einmal gegen die damals vorherrschende Lehrmeinung angegangen werden, dass das Chemieabwasser im Gegensatz zum häuslichen Abwasser überhaupt biologisch gereinigt werden könnte, d.h., dass die im Wasser gelösten, Sauerstoff zehrenden organischen Schmutzstoffe mittels Bakterien vernichtet werden könnten. Heute konzentrieren sich die Aktivitäten darauf, wie man diese, bisher in platzraubenden Flachbecken untergebrachte biologische Stufe

- auf kleinem Raum
- bei gleichzeitig gesteigerter Effizienz
- und bei Einsparung von Energie

ausbilden kann. Dass der jüngste Entwicklungsschritt, den Hoechst auf diesem wichtigen Teilgebiet getan hat, etwas stürmisch und hektisch verlaufen ist, haben – das wollen wir gerne einräumen – die Städte Frankfurt und Offenbach mitverursacht, weil sie sich über die Bereitstellung von Gelände für die geplante gemeinsame Abwasseranlage des Werkes Offenbach und der Cassella AG, Frankfurt, nicht einigen konnten.

Hoechst hat sich deshalb das Ziel gesetzt, mit einem neu zu entwickelnden, platzsparenden Verfahren, mit dem Bio-Hochreaktor nämlich, die Anlage auf dem sehr begrenzten, eigenen Gelände unterzubringen.

Bisherige Entwicklungsstufen

Bevor wir uns dem Bio-Hochreaktor zuwenden, erlauben Sie mir einen kurzen Rückblick auf die bisherigen Entwicklungsstufen:

Die Devise, Abwasserreinigungsanlagen platzsparend zu bauen, hat für unser Werk Hoechst schon immer gelten müssen. Als wir im Jahre 1967 mit dem Bau der zentralen biologischen Abwasserreinigung begannen, hatten wir uns bei der Belebungsstufe für etwa 3,5 m tiefe und mit Oberflächenbelüfter ausgestattete Betonbecken entschieden. Jedoch wurde bereits damals – im Gegensatz zu den meisten kommunalen Anlagen – eine kompakte Anordnung der Becken gewählt. Vorklärbecken, Belebungsbecken und Nachklärbecken stehen Wand an Wand in einer gemeinsamen Baugrube. Als Anfang 1974 das Konzept der Ausbaustufe II festgeschrieben werden musste, war die Diskussion über flächensparende, in die Höhe orientierte Kompaktbauweisen und über die dafür geeigneten Unterwasserbelüftungssysteme noch in vollem Gange. Deshalb haben wir uns damals für eine «mittelhohe» Bauweise mit bereits rund 10 m hohen Belebungsbecken entschieden, um einen nicht zu grossen Schritt im Interesse eines wägbaren Risikos zu tun.

Die Anlage hat sich nach jetzt einem Jahr Betriebszeit bei guter Abbauleistung und schonender Belüftung als einfach zu handhaben bewährt.

Bio-Hochreaktor

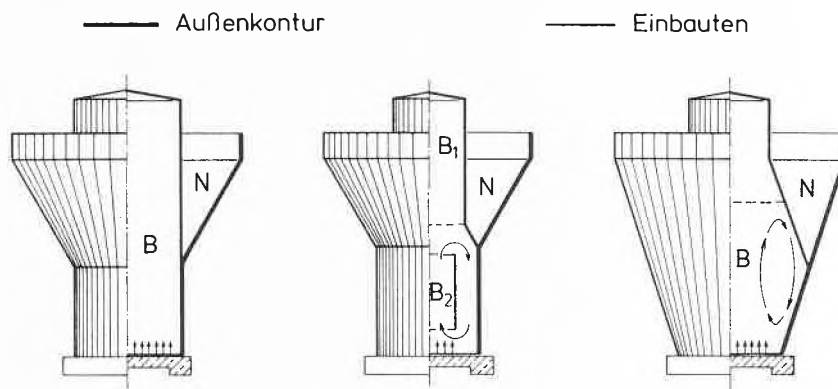
Der jüngste Entwicklungsstand der bio-

logischen Abwasserbehandlung ist unser Bio-Hochreaktor. Es handelt sich dabei um ein integriertes Bauwerk mit einer Wasserhöhe zwischen 15 bis 30 m.

Solche Wasserhöhen brachten eine ganze Reihe von Problemen und Fragestellungen mit sich. Zum Beispiel musste untersucht werden, ob die Stoffwechselvorgänge der Mikroorganismen unter dem hohen Wasserdruck leiden.

Im unteren Teil solcher Reaktoren stehen die Bakterien unter einem Überdruck von 1,5 bis 3 bar. An der Oberfläche dagegen ist der Überdruck Null. Beim ständigen Auf- und Absteigen der Bakterien muss der Druckausgleich von den Zellmembranen verkraftet werden, ohne dass die Aufnahme von organischen Schmutzstoffen, Nährstoffen und Sauerstoff aus dem Wasser und die Ausscheidung der Stoffwechselprodukte, wie zum Beispiel das Kohlendioxid, beeinträchtigt werden.

In Abb. 1 sind verschiedene Bauformen des Bio-Hochreaktors angegeben. Im mittleren Teil befindet sich jeweils der Belebungsraum, in welchem der biologische Prozess abläuft. Er ist ringförmig von dem sich nach oben erweiternden Nachklärraum umschlossen. Dort wird der Bakterien-schlamm vom gereinigten Wasser abgetrennt. Für alle Formen gilt der Grundgedanke, die Aussenkontur bautechnisch – etwa wie bei Wasserspeichertürmen – zu optimieren und die für die Belegung und Nachklärung benötigten Volumina in Grösse und Gestalt durch Einbauten abzutrennen.



Nachklärung [N] und Belegung [B]

⌋ Schleife (innerer Kreislauf)

Abb. 1: Integrierte Bauform des Bio-Hochreaktors

* Dr.-Ing. Gerhard Leistner, Leiter der Technischen Planung Umweltschutz, Hoechst Aktiengesellschaft, D-6230 Frankfurt 80

Weitere Vorteile dieser Bauweise sind:

- Die Anlage kann im Bedarfsfalle leicht abgedeckt werden.
- Belebungs- und Nachklärteil können auf einem gemeinsamen Fundament aufgebaut werden.
- Die zulässige Bodenpressung wird voll genutzt.
- Der Bodenaushub ist gering.

Dadurch lassen sich Kosten sparen.

Für den Stoffwechselprozess der Mikroorganismen ist eine überall ausreichende Versorgung mit Sauerstoff und Nährstoffen Voraussetzung. Die hierfür notwendige Vermischung lässt sich mit der Bauform des Bio-Hochreaktors wesentlich besser als mit der konventionellen Flachbauweise erreichen.

Hinzu kommt noch, dass im Belebungsraum ein speziell ausgebildetes Leitrohr eingesetzt werden kann, welches einen inneren Kreislauf, die sogenannte Schlaufenfahrweise, zulässt. Wir verwenden dieses Prinzip auch bei unseren Fermentationsverfahren und unseren Verfahren zur Herstellung von Protein aus Methanol. Das Belebtschlamm-Abwasser-Gemisch wird in einer inneren Umwälz-Strömung geführt, die mehr als 100mal so gross ist wie die durch die Anlage fließende Abwassermenge. Gerade bei stossartigen Belastungen, die unvermeidlich sind und sonst oft riesige, vorgeschaltete Ausgleichsbehälter notwendig machen, bringt die Schlaufenfahrweise grosse Erleichterungen für eine stabile Prozessführung.

Der von den Bakterien benötigte Sauerstoff wird in der Regel mit Hilfe von Luft in das Abwasser eingetragen, wobei mehr oder minder kleine und fein verteilte Blasen entstehen. Der Sauerstoffeintrag stellt eine wichtige, die Energiekosten massgeblich beeinflussende Grösse dar. Er wird durch Turbulenz gesteigert. Bei ungünstiger Abwasserbeschaffenheit ist jedoch der Energieaufwand zur Erzeugung der gewünschten Turbulenz sehr hoch. Ausserdem können die Bakterienflocken zerrissen werden, was zu Schwierigkeiten bei der Schlammabtrennung in der Nachklärung führen kann. Diese Hinweise mögen genügen, um die Bedeutung der richtigen Wahl und Auslegung des Belüftungssystems herauszustellen.

Deshalb haben wir eine Reihe von Belüftungssystemen untersucht und führen diese Untersuchungen noch fort. Dies geschieht in bis zu 25 m hohen, säulenartigen Behältern, die bereits einen vertikalen Ausschnitt einer Grossanlage darstellen. Diese Versuche führen zu Ergebnissen, die auf eine grosstechnische Anlage leicht übertragen werden können.

Bei den Belüftungssystemen handelt es sich sowohl um solche, die allein mit Luft (sogenannte Einstoff-Systeme) betrieben werden, und solche, bei denen die Luft mit einem zusätzlichen Treibwasserstrahl einen verstärkten Impuls erhält (sogenannte Zweistoff-Systeme).

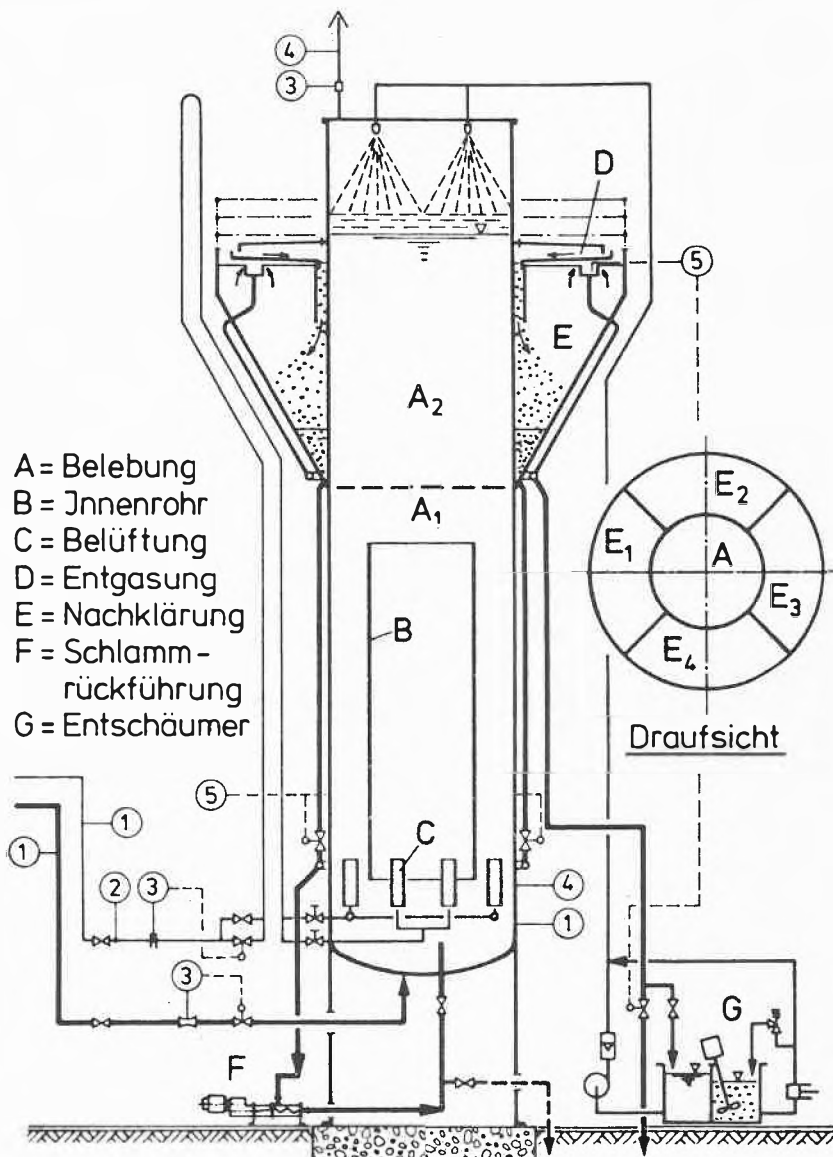


Abb. 2: Schema des Bio-Hochreaktors

Mit der steigenden Wasserhöhe lässt sich der Sauerstoffgehalt der Luft weiter ausnutzen, so dass die Abluftmenge gegenüber konventioneller Flachbauweise um den Faktor 5 bis 10 reduziert wird, was die Geruchsemissionen bei stark riechenden Abwässern ganz entscheidend vermindert. Die Luft muss natürlich mit grösserer Wasserhöhe stärker verdichtet werden. Deshalb ergeben sich nach den bisherigen Erfahrungen – insgesamt gesehen – optimale Verhältnisse, die je nach der Abwasserbeschaffenheit zwischen 15 und 25 m Wasserhöhe liegen.

Das Eingeweide des Bio-Hochreaktors sei anhand der Abb. 2 erläutert:

Innen befindet sich der Belebungsraum A, der Wirkungsbereich der Bakterien. Luft und Rohwasser werden durch spezielle Systeme unten eingegeben. Das Innenrohr B ermöglicht die schon zuvor erwähnte Schlaufenfahrweise im Hochleistungsbe-

reich A1 des Reaktionsraumes. Der mit verstopfungssicheren Löchern versehene Zwischenboden trennt nach oben einen Bereich der Nachreaktion A2 ab. Hier wird bei geringer Stoffwechselbelastung die Reinigung vervollständigt.

Das Belebtschlamm-Abwasser-Gemisch tritt am Kopf des Reaktors aus. An dieser Stelle wird mit Hilfe einer besonderen Dusche eine bestimmte Schaumhöhe eingehalten, um die Abluft zu desodorieren. Bevor der Belebtschlamm in den ringförmigen konischen Nachklärraum E eindringt, überquert er Entgasungselemente D. Hier werden Gasbläschen von der Schlammflocke entfernt, so dass der Schlamm sich im Nachklärraum wunschgemäß absetzt und nicht aufschwimmt. Der abgesetzte Schlamm wird über Rohre abgezogen und zum grössten Teil wieder in den Reaktor zurückgegeben, damit dort die erforderliche Bakterienmasse erhalten bleibt. Nur

der Überschuss, der sich durch das Wachstum der Bakterien bildet, wird ausgeschleust und in der Schlammbehandlungsanlage entwässert.

Die Mess- und Regeleinrichtungen erlauben eine weitgehende automatische Fahrweise der Anlage.



Abb. 3: Bio-Hochreaktor, Werk Hoechst

Die Anlage (Abb. 3) ist 25 m hoch und hat eine Abbauleistung von 2 Tonnen BSB₅/Tag. Damit könnte das Abwasser einer Stadt von 30000 Einwohnern biologisch gereinigt werden.

Die Anlage wird seit einem Jahr betrieben und hat bisher über eine Million DM an Versuchskosten verbraucht.

Mit den Versuchsergebnissen sind wir ausserordentlich zufrieden. Wir haben unter anderem festgestellt, dass die spezifische Belastung gegenüber herkömmlichen Bauweisen um den Faktor 2 bis 3 gesteigert werden kann, ohne dass sich die Ablaufwerte verschlechtern. Das bedeutet: Wenig Bauvolumen bei der ohnehin durch die Höhe einzusparenden Grundfläche.

Die Betriebsergebnisse des Bio-Hochreaktors (ein Reaktortyp ist in Abb. 4 noch einmal im Modell zu sehen) haben uns gezeigt, dass mit diesem System platzsparende, geruchs- und lärmfreie sowie energiebewusste Lösungen der Abwasserreinigungsprobleme möglich sind.

Für einige unserer Werke stellt die Hochbauweise die einzige Möglichkeit dar, die benötigten Reinigungsanlagen auf eigenem Gelände unterzubringen. Zur Zeit geht eine zweite Anlage als Bio-Hochreaktor in unserem bayrischen Werk Kelheim in Bau; ein weiteres Grossprojekt – die bereits erwähnte Gemeinschaftsanlage für Cas-



Abb. 4: Schnittmodell des Bio-Hochreaktors

sella AG und unser Werk Offenbach – befindet sich in fortgeschrittenem Planungszustand.

Laboratoriums- und Apparatechnik

Bauen Sie Ihre HPLC-Anlage zu einem automatischen System aus!

Das neue automatische Probenaufgabesystem für HPLC von Kontron, das ASI-45, ist ein Schweizer Fabrikat und wurde zusammen mit der Firma Sandoz entwickelt. Es ist dort auch seit längerer Zeit im Dauertest in Betrieb.

Die Grund-Idee war, ein Gerät auf den Markt zu bringen, mit dem jedermann seine HPLC-Anlage preisgünstig zu einem automatischen System ausbauen kann. Die Elektronik-Einheit kontrolliert nicht nur sämtliche Funktionen des Autosamplers,

sondern auch andere am System angeschlossene Instrumente wie Integrator, Schreiber usw.

Nach Beendigung der letzten Probe können Sie Ihr ganzes HPLC-System ausschalten lassen. Nebenbei wurden auch noch zwei weitere nützliche Ideen verwirklicht: Sie können den Probenwechsler unabhängig von der Elektronik in einem Kühlschrank platzieren, falls Sie empfindliche Proben analysieren möchten.

Die Probenaufnahme geschieht über das bekannte und bewährte Rheodyne Probenaufgabe-Ventil. Die feste Probenschleife kann wahlweise zwischen 10 µl bis 1 ml montiert werden. Zwischen den einzelnen Probenaufgaben wird diese Schleife automatisch gespült.

Kontron AG, Abt. Analytik, Bernerstrasse-Süd 169, 8048 Zürich

Leserdienst 20

Labtime

Labtime ist ein Echtzeit programmierbares Steuergerät mit acht voneinander unabhängigen Timern und acht voneinander unabhängigen Ausgängen. Start- und Stop-Zeit jedes Timers können mit einer Auflösung von einer Sekunde während eines max. Intervalls von 96 Stunden programmiert werden. Als Zeitbasis dient ein hochstabiler Quarzoszillator.

Wie die Timer so können auch alle Ausgänge programmiert werden. Jeder Ausgang wird wahlweise einem oder mehreren Timern zugeordnet.

Somit ist es möglich, durch entsprechende Programmierung zeitlich überlappende, aufeinanderfolgende und versetzte Sequenzen zu erzeugen, welche wiederum simultane oder sequentielle Steuerungen der Ausgänge vornehmen.

Beispiel:

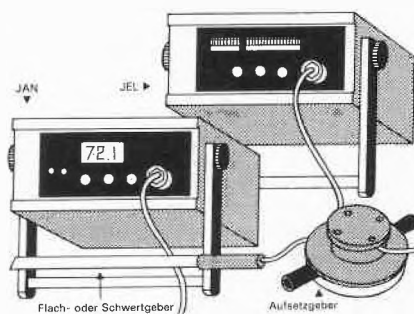
Timer 1	--- ein
Timer 2	--- aus
Ausgang 1	(Timer 1 + 2)
Ausgang 2	(Timer 2)

An diesem Beispiel erkennt man bereits die Vielzahl der Einsatzmöglichkeiten im Labor, welche von Gradientensteuerungen in der Flüssig-Chromatographie bis zum vollautomatisierten Versuchsaufbau mit Pumpen, Rührern, Ventilen etc. reichen.

Die Programmierung ist so einfach wie bei einem Taschenrechner. Damit die Programmeingabe nicht mit dem ablaufenden Programm kollidieren kann, ist sie nur im «Stop»-Zustand möglich. Sämtliche Begriffe werden analog zur Sprache eingetippt; will man z. B. Timer 1 zur Zeit 10 s starten und bei 15 s stoppen und damit Ausgang 1 aktivieren, so heisst das Programm:



Timer		
1		
Start		
Std.	Min.	Sek.
00	00	10
Stop		
00	00	15
Output		
1		
Source		
1		



Falsche Eingaben können mit der Clear-Taste gelöscht werden, oder einfach überschrieben werden. Während des Ablaufes eines Programmes werden aktive Timer und aktive Ausgänge durch Lampen angezeigt. Automatisch nach Ablauf des zeitlich zuletzt programmierten Timers läuft das Gerät in den «Stop-Status». Mit dem Start-Funktionen-Schalter kann jedoch ein Auto Restart vorgewählt werden. Ebenso ist der ferngesteuerte (Remote) Start möglich. In dieser Betriebsart kann man mehrere Geräte kaskadieren, oder die Startfunktion beispielsweise durch einen Tischrechner steuern.

Die 8 Ausgänge werden kontaktlos mit Hilfe von Triacs im Phasen-Null-Durchgang des Netzes geschaltet. Sie sind voneinander galvanisch getrennt und schalten Wechselstrom 50 Hz bei Spannungen zwischen 24 V und 220 V bei 3 A.

Über einen Vielfachstecker sind 1 Sek. dauernde Stop-Trigger-Impulse der 8 Timer abnehmbar. Ebenso befinden sich dort der Remote Eingang sowie die TTL Pegel der 8 Ausgänge. (Option).

Zusatz-Ausrüstungen:

8-Weg-Ventil (motorgesteuert inkl. Verbindungskabel und 5 m Teflonschlauch)
Steckdosenkasten 220 V, 3 A mit 8 Steckdosen und Sicherungsautomat, inkl. Verbindungskabel
Steckdose und Kabel inkl. Programm für Remote-Mode

Leserdienst 21

Feuchtemessung

Materialfeuchtemessungen (stichprobenweise) während der Produktion an Fertig- und Halbfertigprodukten sind in vielen Fällen eine nicht mehr wegzudenkende Qualitäts-End- oder Zwischenkontrolle der Produktion.

Die NOVASINA liefert dazu eine Reihe von Messgebern und Instrumenten, die dem Anwendungsfall angepasst sind. Dazu

gehören auch die neuen Instrumentenmodelle JAN und DAL mit analoger bzw. digitaler Anzeige der relativen Gleichgewichtsfeuchte und der Temperatur des Messgutes. Zusammen mit dem Stechgeber eMFF lassen sich die meisten Feuchtemessaufgaben obiger Art schnell und zuverlässig lösen. Der Stechgeber wird dazu direkt in den Container des körnigen, pulverförmigen oder sonstwie beschaffenen Produktes gesteckt und am Instrument die Feuchte direkt in Prozenten rGF abgelesen.

Nebenbei kann mit der beschriebenen Messeinrichtung auch die Luftfeuchte und Temperatur gemessen werden.

Leserdienst 22

Fourier-Transformations-Kernresonanzspektrometer R 600

Perkin-Elmer führt ein hochauflösendes, 60 MHz-Fourier-Transformations-Protonen-Kernresonanz-Spektrometer mit 1,41 Tesla starkem, hochstabilem Permanent-Magnet ein. In Verbindung mit dem leicht zu bedienenden Mikrocomputer ist es für Probengrößen von 500 µg oder weniger in der Routine-Analyse entworfen.



Hochaufgelöste Spektren über lange Zeiträume werden mit einer Feld-Frequenz-Konstanz von einigen Zehntel Hertz durch

einen internen Deuterium-Lock gewährleistet. Die Auflösung des Systems beträgt 0,5 Hz, die Integrationsgenauigkeit 2,5 % für 5 % Äthylbenzol. Einzelimpuls oder Zweifachimpulse sind mit Intervallen von 0,8 bis 100 sec einstellbar.

Das R 600 dürfte besonders für Routinearbeiten in der Qualitätskontrolle der chemischen Fabriken, bei der Verfolgung von Reaktionsschritten im organischen Labor, bei der Identifikation von Drogen und als weiterführendes, anspruchsvolleres Instrument in der Lehre von grossem Interesse sein.

Leserdienst 23

Probennahme von Schwermetallen

Die Wasserindustrie schenkt der Verschmutzungskontrolle von Wässern immer grössere Aufmerksamkeit. Ein besonders wichtiges Gebiet ist dabei die Verunreinigung durch Schwermetalle.

Zur Ergänzung der Reihe von hochentwickelten analytischen Messgeräten hat Millipore das *Teflon Druck-Filtrationsgerät* entwickelt. Dieses Gerät weist ausschliesslich nicht-metallische Oberflächen auf und ist konzipiert zur Anwendung vor Ort oder im Laboratorium, wenn partikuläre Verunreinigungen von gelösten Schwermetallen getrennt werden sollen.



Zur Abscheidung der partikulären Anteile werden Membranfilter mit einer speziellen Qualitätsgarantie und spezifiziertem Metall-Ionenanteil eingesetzt. Diese Filter können vollständig in geeigneten Säuremischungen aufgelöst werden und danach kann mit Hilfe der Atomabsorptions-Spektroskopie oder anderer Messverfahren eine Trennung in partikuläre Anteile und gelöste Schwermetalle durchgeführt werden. Eine Probenaufbereitung von 500 ml bis zu

Technische Daten:

	JAN (analog)	DAL (digital)
Messbereich Feuchte	5 ... 100 % rGF	10 ... 100 % rGF
Anzeigebereich	5 ... 100 % rGF	0 ... 100 % rGF
Temperatur	- 20 ... 80 °C	- 20 ... 80 °C
Genauigkeit	± 2 % rGF	± 2 % rF (20 ... 95 % rGF)
Reproduzierbarkeit	± 0,5 % rGF	± 0,5 % rGF
Stromausgang		2 × 0 ... 20 mA dc

6 l von Trinkwasser oder getrübbtem Wasser kann in wenigen Minuten durchgeführt werden.

Typische Anwendungsbereiche sind:

1. Nachweis von Cadmium und Blei in Trinkwasser
2. Nachweis von Schwermetallen in Flusswasser
3. Bestimmung der Auswirkungen von Industrieabwässern
4. Überwachung von Flussmündungen
5. Küsten- und Meeresstudien
6. Untersuchung von Schlammablagerungen

Wenn Sie nähere Informationen oder eine technische Beratung wünschen, melden Sie sich mit: **Leserdienst 24**

Die Filtration organischer Lösemittel mit Alpha Metrice[®]

Alpha Metrice[®] ist ein ideales Membranfilter für die Ultra- und Sterilfiltration organischer Lösemittel, denn es ist lösemittelbeständig.

Die rein weisse Membran besteht aus regenerierter Zellulose. Sie weist die gleiche Porenstruktur und dieselben Filtereigenschaften auf wie die klassischen Zelluloseazetat-Membranfilter. Gegen die meisten gebräuchlichen Lösemittel besitzt sie eine ausgezeichnete Beständigkeit. So lassen sich beispielsweise Alkohole, Glykole, eine Vielzahl aromatischer und halogener Kohlenwasserstoffe, speziell aber Ketone wie Methyläthylketon, Methylisobutylketon, ja sogar siedendes Azeton, Methylcellosolveazetat und Dimethylformamid problemlos filtrieren. In Verbindung mit Wasser tritt zwar eine Schwellung der Membran und, damit verbunden, eine Verringerung der Durchflussleistung ein. Dessen ungeachtet können diese Filter aber gut autoklaviert werden. Alpha Metrice[®] ist in den Porenweiten 0,2, 0,45 und 1,0 μm ,



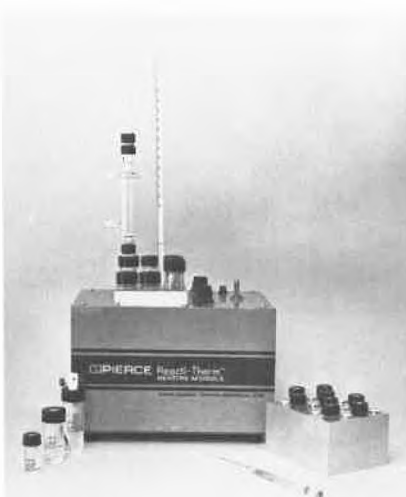
sowie in allen üblichen Rundschnitten von 13–293 mm und in Zugschnitten von 20 x 25 cm erhältlich.

Alpha Metrice[®] Membranfilter werden überall dort eingesetzt, wo ultrareine oder sterile Lösemittel verlangt werden. Sie sind eine ökonomische und praktische Alternative zu den Teflon[®]- und den nicht mehr hergestellten Solvint[®]-Membranfiltern.

Leserdienst 32

Neues Micro-Reaktions-Heizmodul mit Magnetrührwerk

Von Pierce Chemical Company, in der Schweiz durch Kontron vertreten, kommt das neue Reacti-ThermTM-Heiz-Rühr-Modul. Dieses Modul wird zur Zubereitung von Derivaten für GC und LC, für Probenkonzentrationen, Rückstand-Isolierung, Protein-Hydrolysen und andere allgemeine Applikationen verwendet. Das Neue an diesem Gerät ist ein kontinuierlicher, variabler Magnetrührer, welcher bestens geeignet ist, schwer lösliche Rückstände aufzulösen und Derivatisierungen zu beschleunigen.



Weitere Vorteile des neuen Gerätes sind der grosse Temperatur-Bereich (bis zu 150 °C) mit $\pm 0,5^\circ\text{C}$ Genauigkeit, eine Kontrollampe für die Temperaturanzeige und die Wahl von auswechselbaren Aluminium-Blöcken für verschiedene Reaktionsgefässe. Eine Anzahl von Reaktionsfläschchen, Magnetrührern und andere mikrochemische Glaswaren vervollständigen die Vielseitigkeit der neuen Einheit. Das Modul arbeitet mit 220 V/50 Hz Netzspannung und ist äusserst günstig im Preis.

Leserdienst 33

Elementaranalysenautomat 240 B

Eine weiterentwickelte Ausführung des erfolgreichen CHN-Elementaranalysators Modell 240 als 240B ist nunmehr mit erleichterter Bedienung, Wartung und vergrösserter Zuverlässigkeit verfügbar. Die

Weiterentwicklungen betreffen eine schnellere Heizung des Verbrennungsofens, einen neuen Detektor mit weitergetriebener Temperaturkonstanz und ein aussenliegendes Programmgeber-Skalenrad. Für das 240B gibt es einen neuen Probenlader, der mit dem bekannten druckenden Rechner und



mit der elektronischen Ultramikrowaage exakte Resultate verbürgt.

Das Gerät 240B dürfte bei der Analyse von fossilen Brennstoffen, von Chemikalien, Pharmazeutika und Kunststoffen breite Anwendung finden, immer da, wo C-, H- und N-Werte eine wichtige Rolle spielen.

Leserdienst 34

K. Schneider & Co. AG, vorm. J. E. Gerber & Co., 8031 Zürich

Schneider & Co AG vorm. J. E. Gerber & Co verfügt seit über 70 Jahren über eine eigene Fabrikation von Laborgeräten für Nahrungsmittel-, Wassermedizinische und chemische Untersuchungen, welche weltweit verkauft werden. Daneben werden auf dem Schweizer Markt die Interessen verschiedener ausländischer Firmen vertreten. Aus diesem umfangreichen Tätigkeitsbereich werden nachstehend einige der wichtigen Produkte kurz vorgestellt:

Eigenfabrikation Original Gerber

- neu überarbeitetes Keimzählgerät Colonicont III, welches das Auszählen von Petrischalen durch blosses Berühren der Schalen oder Kolonien mit irgendeinem Stift, welcher mit dem Gerät nicht verbunden ist, ermöglicht. Keimzahl und Proben-Nr. können durch Knopfdruck auf einem Schreiber registriert werden.
- Bakteriologisches Wasserbad Gerber 3000 mit nahtlos gezogener Wanne aus rostfreiem Stahl, tropfsicherem Schrägdeckel, Doppelwand und sehr interessantem Preis
- manuelles Universal-Pipettiergerät DOS 60 zum rationellen Dosieren (z.B. von Agar) in Serien

Aus dem Programm Foss

- automatisches Kjeldahlanalysengerät Kjelfoss mit einer Leistung von 20 Proben/Std. Analysierzeit 15 Minuten. Weitere Vorteile: einfache Bedienung, direkte Anzeige eines echten Kjeldahlresultates in % N oder P

- halbautomatisches MilCHFett-Bestimmungsgerät Milko Tester Minor. Das Gerät, welches zu einem Bruchteil des Preises der grösseren Milko Tester lieferbar ist, hat seinen Siegeszug in die kleineren und mittleren Milch-Labors angetreten.



- Mini Petrifoss beimpft automatisch 300 Petrischalen pro Std. und giesst sie mit Agar aus
- Foss Let erlaubt eine sofortige und zuverlässige Analyse des Fettgehaltes in Nahrungsmitteln, Fleisch, Schokolade, Getreide ohne aufwendige Laborarbeit.

Aus dem Programm WTW

Aus dem erfolgreichen Programm für Labor- und Industriemessgeräte für pH/mV, Sauerstoff, Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante (Schnellwasserbest.) stehen dieses Jahr hervor:

- das neue tragbare Mehrfachmessgerät Combibox in wetterfestem Gehäuse zur gleichzeitigen Messung und a.W. netzfreien Registrierung von pH, O₂, Leitfähigkeit und Temperatur



- die neue Sauerstoffelektrode EO 166 mit vereinfachter Neubelegung des Elektrolytkopfes, sofortiger Messbereitschaft, Druckfestigkeit bis 100 m Wassertiefe und Auflösung 0,01 mg O₂/l
- die neuen Digitalmessgeräte pH Digi 550, LF Digi 550, Oxi Digi 550 und TE Digi 550 für umschaltbare Akku- oder Netzversorgung

Aus dem Programm Bühler

Neben den bewährten Homogenisatoren, Schüttelmaschinen, Dosier- und Heizgeräten sowie Thermostaten wurde ein Querschnitt durch das erfolgreiche Programm von

- Wasserprobenahmegegeräten für stationäre und ambulante Verwendung sowie in exsicherer Ausführung (Druckluft), zeit- und mengengesteuert und gekühlt gezeigt.

Aus dem Programm Jencons

- Universal Pipettiergerät Accuramatic für exaktes Pipettieren von Flüssigkeiten von 0,5–550 ml in Serien automatisch oder auf Knopfdruck
- Wasserdestillierapparate Autostill
- Airflux eine brandneue Serie von Dispensern, welche an der ILMAC ihre Premiere erlebten

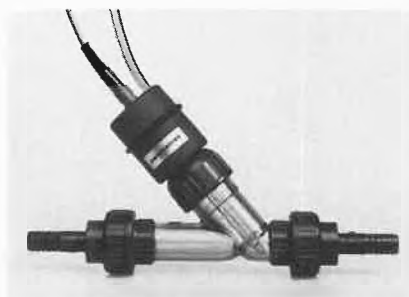
Aus dem Programm BHG

wurden die bekannten Laborzentrifugen mit Becher- und Siebeinsätzen sowie Kühlzentrifugen gezeigt. **Leserdienst 35**

Transparenter pH-Redox-Durchflussgeber

Der neue low cost Durchflussgeber Typ 8326 von Polymetron erlaubt auf einen Blick die folgenden, im praktischen Einsatz wichtigen Kontrollen:

- Ist Flüssigkeit im Geber vorhanden?
- Ist die Elektrode verschmutzt oder beschädigt?
- Ist noch NaCl bzw. Gel im Bezugssystem vorhanden?



Dank den ebenfalls neuen, mit Steckverbindungen ausgerüsteten Einstabmessketten reduziert sich der Aufwand für den Austausch im Falle eines Defektes auf wenige Sekunden.

Die Geber sind für NW 25 ausgelegt, ertragen Temperaturen von -10... +60°C und Drücke bis 6 bar.

Leserdienst 36

Varian bringt ein neues supra-leitendes Multikern-NMR-Spektrometer auf den Markt

Varian hat ein hochauflösendes Kernresonanz Spektrometer mit breitem Anwendungsbereich entwickelt. Dem neuen Gerät liegt ein 4,7 Tesla supraleitender Magnet zugrunde, dessen besonderes Charakteristikum eine extrem geringe Heliumabdamprate ist.

Ein weiteres Merkmal besteht im Konzept der verteilten Intelligenz in Form von zwei parallelen unabhängigen Rechnern.

Das Grundsystem ist zur Messung von Protonen bei 200 MHz bez. 13 C bei 50,3 MHz ausgelegt. In seiner Breitbandausführung jedoch wird dem Spektroskopiker ein weiterer Bereich von Heterokernen zugänglich.

Das Radkoeffizienzsystem des Gerätes ist modular, indem die Senderkarten für die drei Frequenzkanäle (Lock-, Beobachtungs- und Entkopplungskanal) gegenseitig austauschbar sind. In der Breitbandausführung dienen Hochfrequenzdekaden als Frequenzquellen im Beobachtungs- und Doppelresonanzkanal. Die beiden abstimmbaren Messköpfe umfassen die Frequenzbereiche zwischen 20 MHz (¹⁵N) und 80 MHz (³¹P) sowie 188 MHz (¹⁹F) und 212 MHz (Tritium). Ein besonderes Merkmal des XL-200 ist das Kryosystem des supraleitenden Magneten, dessen Dewar eine Kapazität von 251 flüssigen Heliums aufweist. Als Nachfüllintervall wird eine Periode von über 3 Monaten spezifiziert. Die Kapazität des Stickstoffdewars beträgt 35 Liter, die für eine Betriebsdauer von 15 Tagen genügen bzw. 6 Wochen unter Zuhilfenahme eines zusätzlichen Stickstoffkühlaggregates. Gemäss Varian sollte das Kryosystem des XL-200 bezüglich Wirtschaftlichkeit einem bei der halben Feldstärke arbeitenden Elektromagnetsystem überlegen sein.



Zwei Rechnersysteme

Ein besonderes Merkmal des XL-200 sind die beiden voneinander unabhängig arbeitenden Rechnersysteme, bestehend aus einem programmierbaren 32K-Rechner, der zur Datenverarbeitung und zum sogenannten «Multi-Tasking» dient, sowie einem unabhängigen 32-bit Parallelprozessor mit separatem 32K-Datenspeicher. Letztere Einheit dient der Spektrometerkontrolle und Datenakquisition.

Das Konzept zweier unabhängiger Rechner bietet aussergewöhnliche experimentelle Möglichkeiten, indem mehrere gestellte Aufgaben gleichzeitig durchgeführt werden können; z. B. gleichzeitige Aufnahme, Verarbeitung und Wiedergabe von Daten. Wird eine Anzahl verschiedener Aufgaben dem Hauptrechner zugeführt, so bilden sie automatisch eine Wartelinie, um schliesslich zum gegebenen Zeitpunkt zur Ausführung abgerufen zu werden, d.h. sobald die entsprechenden Ressourcen (Parallelprozessor, IO-Einheiten), verfügbar werden. Dieses Softwaremerkmal wird als «Queue-Management» bezeichnet.

Das gesamte Softwaresystem basiert auf einem interaktiven Plattenspeicher, beste-

hend aus zwei Magnetplatten mit je 2,5 M Wörtern Speicherkapazität. Falls hohe Genauigkeit gefordert wird, können die Fourier-Transformation sowie andere Rechenoperationen in 32-bit Fließkomma ausgeführt werden.

Die Dateneingabe erfolgt über eine in die Konsole eingebaute Tastatur. Als zusätzliches Interface dienen 5 Drehknöpfe, welche eine kontinuierliche Variation der auf dem Oszilloskop wiedergegebenen Daten ermöglichen. Ein hochauflösendes Speicher/Wiedergabe-Oszilloskop ermöglicht die gleichzeitige Wiedergabe von Parametern und Daten.

Weitere Merkmale umfassen einen 32-Kolonnen Zeilendrucker sowie einen 500 × 240 mm XY-Schreiber. **Leserdienst 37**

Einfaches automatisches Probenahmegerät

Viele sorgfältig durchgeführte Laboranalysen ergeben unbefriedigende Resultate, weil das Probenmaterial nicht repräsentativ

entnommen worden ist. Die oftmals rasch wechselnde Zusammensetzung des Wassers, sowie starke Schmutzfrachten werden nicht



erfasst. Dadurch entsprechen die Labor-Analysenresultate nicht der tatsächlich angefallenen Wasserqualität. Die neue Probenahmegeräte-Serie PPE 80 erfüllt die notwendigen Bedingungen für eine zweckmässige Probenentnahme bei günstigen Anschaffungskosten.

Wichtigste Eigenschaften von PPE 80:

- verschleiss- und verstopfungsfreie Dosiereinheit
- grosse Schlauchquerschnitte
- geringste Verstopfungsgefahr durch Freiblasen des Schlauches vor und nach der Probenentnahme
- programmierbare zeit- und mengenproportionale Probenentnahme
- einfache Reinigung und Wartung mit wenigen Handgriffen
- Grundausstattung mit einer 25-Liter-Probeflasche
- Ausbaumöglichkeit für 12 Einzelproben, sowie Kühleinrichtung
- auf Wunsch explosionsgeschützte Ausführung

Leserdienst 38

Neue Firmenschriften

HPLC-Lösemittel von J. T. Baker

J.T. Baker bringt ein spezielles HPLC-Lösemittelprogramm auf den Markt, zu dem sämtliche wissenschaftlichen Informationen in einem Prospekt zusammengestellt wurden. Er kann angefordert werden mit:

Leserdienst 39

Neue Beckman-Broschüre über die Infrarot-Spektralphotometer der Serie 4200

Eine neue 18seitige Broschüre in englischer Sprache (Bulletin GR-7263 A), welche die Infrarot-Spektralphotometer der Serie 4200

ausführlich beschreibt, ist von Beckman Instruments kostenlos erhältlich. Diese Geräte sind zur Anwendung in der Biochemie und Industrie sowie im Lehrbereich speziell konzipiert.

Besonderheiten der Serie 4200: Computerkompatibilität, Drucktastenbedienung, unbegrenzt verstellbare Spaltprogramme, variables Diagrammformat, Accuset-Meter (Feinregelungsanzeige), Ein- und Zweistrahlbetrieb, Ordinaten- und Abszissenprojektion, eine grosse Auswahl an Registrierungsgeschwindigkeiten und eingebauter 25-cm-Streifenblattschreiber.

Dieser Prospekt enthält auch technische Daten und Bestellinformationen sowie ein

komplettes IR-Zubehörogramm, anfordern mit: **Leserdienst 40**

Wägen, analysieren, automatisieren

Mit diesem Titel ist der Inhalt der neuen Broschüre der Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee, bereits gut umrissen: Klar gegliedert, vermittelt sie dem Leser auf 36 Farbseiten einen umfassenden Überblick über die Tätigkeitsgebiete der Unternehmung (Waagen, Thermoanalytik, Laborautomation). Die Broschüre liegt in den Sprachen Deutsch, Französisch und Englisch auf und kann kostenlos angefordert werden mit: **Leserdienst 41**

Chemie-Wirtschaft

Hoechst – weltgrösstes Chemieunternehmen

Mit einem Umsatz von 17380 Mrd. DM hielt Hoechst 1977 die Spitze aller Chemieunternehmen der Welt. Der für 1978 auf über 18 Mrd. DM hochgerechnete Umsatz dürfte diesen Platz erneut sicherstellen. Von der Entwicklung der Chemiekonjunktur in der Bundesrepublik war dieser Konzern 1978 genau so betroffen wie die beiden anderen Gesellschaften der ehemaligen IG-Farbenindustrie: Die ersten Monate brachten einen schwachen Start, dem eine bemerkenswerte Festigkeit im Juni, Juli und August folgte; dann setzte ein verhältnismässig

ruhiges Herbstgeschäft ein. Trotz des leichten Konjunkturaufschwungs sah sich der Vorstandsvorsitzende Prof. R. Sammet zu der Feststellung veranlasst: «Die Chemie hat daran nicht teilgenommen.» Hoechst-Welt erzielte im 3. Quartal einen Umsatz von 5,93 (5,81) Mrd. DM = +2,1%; im Ausland 12,11 (11,57) Mrd. DM = +4,7%, ein Beweis für die zielstrebige Förderung von Produktionsanlagen in Markt- und Rohstoff-Nähe. Dollarverfall und Preisdruck liessen keine Gewinnverbesserung zu (+0,6%) = 830 Mio. DM. Das gleiche gilt, weit gravierender, für die AG: -6,2% oder 483 Mio. DM (vor Steuern). Der Umsatz kam unter die Vorjahresmarke

(7,149 Mrd.) und zeigt für die Berichtszeit 7,004 Mrd. DM, davon Inland 3,426 (3,473) Mrd. DM = -1,4%, Export 3,578 (3,676) Mrd. DM = -2,7%. Sein Anteil nahm leicht von 51,4 auf 51,1% am Gesamtumsatz ab. Angestiegen sind die Umsätze besonders der Töchter in den grössten Ländern der EG, in USA und Japan. Von den Arbeitsgebieten der Inlandsfirmen bewirkten nur Anlagenbau, Schweissttechnik und Industriegase, Kosmetik und Lacke, Reproduktionstechnik und Pharma eine Ausweitung. Insgesamt dürfte das Geschäftsjahr 1978 für Hoechst-Welt einen Umsatzzuwachs von +3,8% gebracht haben. *D. de St.*

Bayer sieht Stabilisierung

Bei dem Leverkusener Chemiekonzern hielt die mässige Belegung der Sommermonate bis Jahresende an. Sie sorgte im Welt-Bereich für ein besseres Ergebnis des 3. Quartals auf 5558 (Vergleichszeit 1977: 5178) Mio. DM = + 7,3 (3,0)% und für einen Neun-Monats-Umsatz von 17,262 (16,202) Mrd. DM = + 6,5% (2,1%). Hochgerechnet auf das volle Jahr werden zwischen 23 und 24 Mrd. DM (1977: 21,392 Mrd.) erwartet. Bei den Auslands-töchtern, besonders in den USA, entwickelten sich die Umsätze günstiger als es die vorgenannten Zahlen ausweisen. Die Umrechnung durch die schwachen Wechselkurse der Auslandswährungen verzerrt den Vergleich zum Vorjahr. Zuwachsraten in Übersee bis zu 40% ergeben nach Umrechnung in D-Mark nur noch ganze 5% Umsatzerhöhung. Das Geschäft der AG war schlechter. Im 3. Jahresviertel gelang mit 2357 (2334) Mio. DM Umsatz gerade ein Plus von einem Prozent (1,4%); die 9 Monate schlossen mit 7,555 (7,599) Mrd. DM oder - 0,6 (+ 3,9)% ab. Betroffen besonders das Inland mit - 5,8% (+ 5%) durch den erreichten Quartalsumsatz von 961 (1020) Mio. DM; umgekehrt lag der Auslandserlös in den 3 Berichtsmonaten bei 1396 (1314) Mio. DM und kam damit auf + 6,2 (- 1,3) %. Die 9 Monate erreichten

4,452 (4,353) Mrd. DM oder + 2,3 (+ 1,4) % Zunahme mit einem erhöhten Exportanteil von 57,3 auf 58,9%. Einschliesslich des noch nicht ermittelten letzten Quartals wird mit einem Gesamtergebnis von ca. 23 Mrd. DM für 1978 gerechnet.

D. de St.

BASF trifft Sparmassnahmen

Der mit wenig konsumnahen Erzeugnissen, einem kleinen Pharma-Anteil, dagegen mit starker petrochemischer und Grundstoff-Produktion, Kunststoffen und chemischen Massenerzeugnissen arbeitende Ludwigshafener Konzern war in Rezessionsphasen immer anfälliger, bei guter Konjunktur stets besser dran als die beiden anderen Nachfolge-Gesellschaften. Sein Gruppenumsatz kam nur auf + 0,1 % Verbesserung, in Zahlen: 15,877 gegen 15,861 Mrd. DM in 1977 für das Dreivierteljahr. Nach Vorstandsvoraussage dürfte das volle Jahr 1978 (4. Quartal geschätzt) nur ein Plus von 1,3%, hochgerechnet 21,4 (1977: 21,15) Mrd. DM schaffen. Der Mengenzuwachs von 5% wurde durch den Preisverfall von durchschnittlich 5% aufgezehrt. Das Ergebnis vor Steuern sank in der Berichtszeit auf 760 (863) Mio. DM = - 11,9%. Das schlechte Abschneiden ist vor allem vor dem Hintergrund des Dollarverfalls zu

sehen, von dem BASF hart betroffen wurde. Jeder Pfennig Verfall bedeutet für das Unternehmen 36 Mio. DM Verlust, der lange nicht den Vorteil in der Rohstoffversorgung - bei steigenden Preisen - aufwiegt. Die in die Zukunft gerichteten Anstrengungen um das Firmenwohl signalisieren die auf 1195 (1135) Mio. DM angehobenen Investitionen in Sachanlagen. Dazu gehören auch Sparmassnahmen. In Wyandotte/USA wurde die Herstellung von synthetischem Soda eingestellt, in Antwerpen der Acetylen-Cracker stillgelegt; in Mannheim wird die Produktion auf Erdgas umgestellt. Noch ungünstiger war das AG-Resultat des Dreivierteljahres. Der Umsatz nahm um - 1,2% ab, von 7,270 auf 7,185 Mrd. DM im Vorjahresvergleich, davon Inland 3,180 (3,332) Mrd. DM oder - 4,6%, das Ausland aber mit + 1,7% von 3,938 auf 4,005 Mrd. DM. Die Gewinnminderung ist bedeutend und beträgt - 11,4% bei einem Ergebnis von 480 (542) Mio. DM. Zuversicht liegt in der Investitionssumme dieser 9 Monate in Höhe von 657 (598) Mio. DM, das sind 9,9% mehr als im Dreivierteljahr 1977. Das stimmt überein mit Prof. Seefelder auf der Pressekonferenz: «Zu Pessimismus sehen wir keinen Anlass, mit Optimismus sind wir vorsichtig, aber unsere Zuversicht halten wir für begründet.»

D. de St.

Heisswasser-Kessel

- seit mehr als 20 Jahren -
liefert, vermietet, montiert

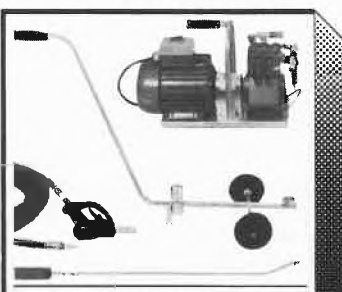
Tel. (0 63 21) 8 00 26
Telex 4 54 860

HEIZA, D-6730 Neustadt

Leserdienst 42

HOCHDRUCK REINIGER

Bei unseren echten CLEAN-FIX Qualitäts-Reinigern kann man ruhig das Sprichwort anwenden: Oft kopiert und nie erreicht! CLEAN-FIX. Dieser Name ist seit 10 Jahren ein Begriff für beste Schweizer Qualität. Wir bieten faire Preise, zuverlässigen Kunden- und Ersatzteildienst, sowie individuelle Beratung. Wir lösen jedes Problem - für jeden Betrieb - in jeder Branche. Kaltwasser, Heisswasser und Dampfstrahlreiniger in tragbarer, fahrbarer oder stationärer Ausführung von 50 bis 170 Atü. Auch Nass-Sandstrahlgeräte, sowie Self-Service Autowaschanlagen lieferbar.



hat es viele auf dem Markt.

Auskunfte und Unterlagen verlangen Sie direkt vom Hersteller der CLEAN-FIX-Hochdruckreiniger. Wir führen Ihnen unsere Geräte gerne vor.



Peter Moog & Cie AG Apparatebau
CH-3076 Worb/Schweiz
Tel. 031 83 11 43 Telex CH-33248

Kompetent-wenn's um Sauberkeit geht.



Gisin & Gisin Bern

Leserdienst 43

Stelleninserat

Universität Basel Physikalisch-chemisches Institut

Auf 1. April 1980 ist folgende Stelle zu besetzen:

Vorsteher der Abteilung für wissenschaftlich Photographie

Aufgabenbereich: Lehre auf dem Gebiet der wissenschaftlichen Photographie in Vorlesungen und Praktika. Inner- und ausseruniversitäre Beratung, sowie Übernahme spezieller Aufträge. Überwachung der Serviceleistungen und weitgehend selbständige Führung der Abteilung.

Voraussetzungen: Abgeschlossene Hochschulbildung und Erfahrung in wissenschaftlicher Photographie. Didaktisches Geschick, wenn möglich Lehrerfahrung, Organisationstalent und Kontaktfreudigkeit.

Bewerbungen mit Lebenslauf und Zeugniskopien sind erbeten an das Erziehungsdepartement, Personalsekretariat, Münsterplatz 2, 4001 Basel.

Personalamt Basel-Stadt

Forschung, Wissenschaft

Change in Aggregation of Lecithin Due to Valinomycin-Lipid Interaction in Vesicle Membranes*

Dieter Walz**

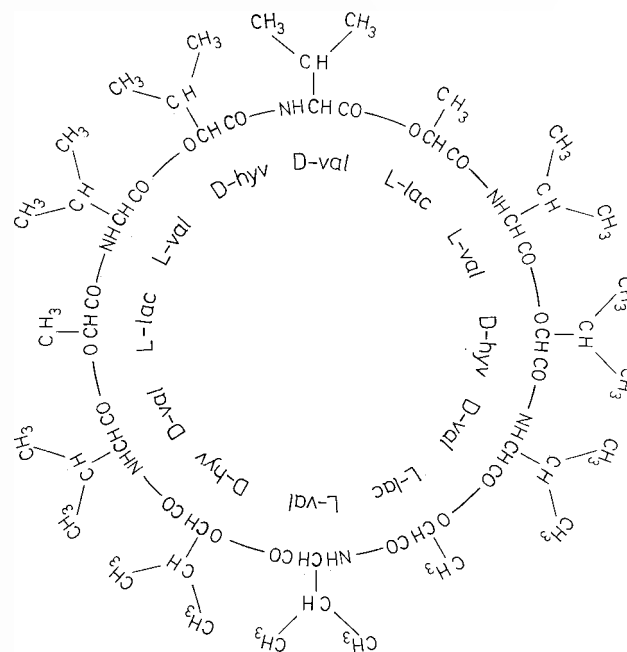
Biozentrum der Universität Basel

Abstract

Vesicles obtained by sonication of chlorophyll-lecithin mixtures dispersed in an aqueous medium are bounded by a single bilayer membrane with incorporated chlorophyll *a* or *b* in monomeric form. Valinomycin added to a suspension of such vesicles induces slight changes in the absorption spectrum of the chlorophylls. This effect is neither associated with the ionophoric properties of valinomycin nor due to a direct interaction of this agent with chlorophyll, but indicates an interaction between lecithin and valinomycin. This interaction alters the aggregational state of about 35 lipids around each valinomycin molecule, and the chlorophylls act as sensors for this phenomenon. The sensor ability stems predominantly from different electrostatic interactions to which the chromophores are subjected in different lipid aggregations.

Valinomycin is one of the well-known antibiotics which display ionophoric properties, i. e., it mediates the transport of alkali ions through membranes by complexing the ions at the water/membrane interfaces and carrying them across the membrane's hydrophobic core [1]. This ability arises from a considerable conformational flexibility of the cyclic depsipeptide; the molecule can adapt itself to a hydrophilic environment by exposing the carbonyls of the ester and amid groups to the surroundings, as well as to a hydrophobic phase by refolding the backbone which causes the aliphatic side chains to form the molecular surface. The latter conformation has all carbonyl groups oriented toward the interior of the molecule, with some of them stabilizing the conformation by means of hydrogen bonds while the others form the coordination sites for the alkali ions in the molecular cavity [2].

Due to this adaption to the environmental polarity, valinomycin easily penetrates into lipid bilayer membranes. The polarity of such a membrane ranges from an almost aqueous domain, represented by the hydrated polar head groups of the lipids at the membrane/water interfaces, to a highly apolar domain constituted by the aliphatic fatty acid chains of the lipids. Hydrophobic interactions between these chains hold the two



Valinomycin (val = valine, lac = lactic acid, hyv = α -hydroxyisovaleric acid)

monolayers of lipids together thus forming the bilayer membrane, and give rise to the tendency of such membranes to form closed, vesicular structures when suspended in an aqueous medium. In view of these features of a lipid membrane, it is conceivable that other, non-lipid but amphiphilic molecular species can be incorporated into the bilayer as exemplified by chlorophyll *a* or *b*; the porphyrin ring with the complexed magnesium ion represents the polar and hydrophilic head while the phytyl side chain forms the apolar and hydrophobic moiety of the molecule. One should expect, however, that the incorporation of a non-lipid component into the membrane has an influence on the lipid matrix particularly when the component, as in the case of valinomycin, moves preferentially from the aqueous into the membraneous phase which indicates a strong interaction between the component and the lipids. This report then presents evidence for an alteration of the lipid matrix in lecithin vesicles due to a valinomycin-lipid interaction, deduced from the spectroscopic behaviour of chlorophyll in the membrane which acts as a sensor for the lipids' aggregational state.

* This paper is based on the lecture given in German at the "Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft" in response to the awarding of the "Werner-Preis 1978".

** PD. Dr. D. Walz: Biozentrum, Klingelbergstrasse 70, CH-4056 Basel (Switzerland)

Chlorophyll containing lecithin vesicles

Single-shelled vesicles consist of one spherical bilayer membrane which encapsulates a small volume of an aqueous phase whose composition is equal to or different from that of the suspending aqueous medium. They are prepared by dispersing dry lipids in an aqueous buffer solution and exposing this dispersion to ultrasonic irradiation for 2.5 hours at 0°C under nitrogen. After the removal of larger lipid aggregates by centrifugation at 105000 $\times g$ for 1 hour, the vesicle suspension is subjected to sieve chromatography on Sepharose 4B which separates the larger, multi-shelled liposomes from the single-shelled vesicles [3].

Chlorophyll containing lecithin vesicles can be prepared by the same procedure but starting from a molecular dispers, dry mixture of chlorophyll and lecithin [4]. Fig. 1 then shows, by way of example, the elution pattern of chlorophyll *a*-lecithin vesicles from the Sepharose column. The absorbance at 254 nm, which arises predominantly from light scattered by the vesicles and to a lesser extent from the absorption of lecithin and chlorophyll *a*, is paralleled by the absorbance at 668 nm which is essentially due to chlorophyll *a* (see Fig. 3) thus indicating that the content of the non-lipid component is about constant for the liposome and the vesicle fraction. Moreover, the symmetry of the bell-shaped elution curve suggests an almost monodispers vesicle population whose average Stokes' radius can be estimated by means of the molecular sieve coefficient σ introduced by Ackers [5]. The value thus determined (102 ± 5 Å) is about 15 Å smaller than that estimated for pure lecithin vesicles [3, 4] which reflects the interaction of the non-lipid component with lecithin and probably an alteration of the lipid matrix. The spherical shape of the vesicles is evident from the electronmicrograph shown in Fig. 2. The shadowing of the spheres with platinum allows for an independent measurement of the particle radii and the range of 80–120 Å thus found confirms the low polydispersity [4].

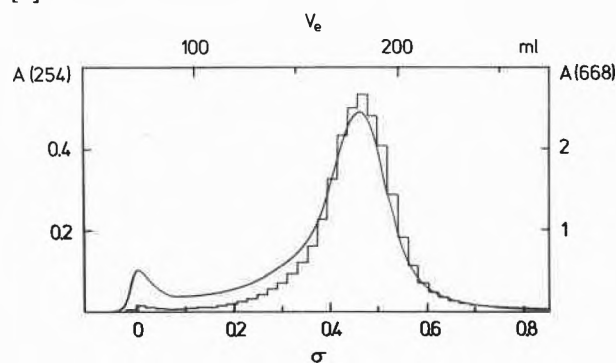


Fig. 1: Elution of chlorophyll *a* containing lecithin vesicles from a Sepharose 4B column. The absorbance of the effluent was monitored continuously at 254 nm in a circular cell of 3 mm diameter (curve) and measured for each fraction at 668 nm in a 1 cm rectangular cuvette (histogram). The elution volume, V_e , is given by the scale on the top; the scale on the bottom indicates the molecular sieve coefficient, σ , according to Ackers [5].

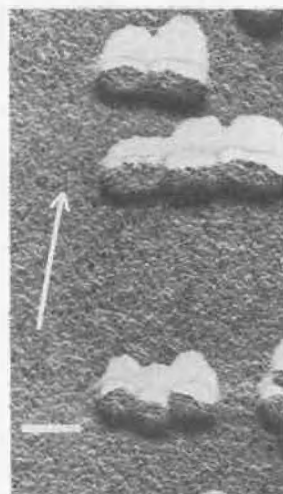


Fig. 2: Vesicles shadowed with platinum in the direction indicated by the arrow at an angle of 25°. The bar is 500 Å $\times$ 150000.

The highest molar ratio of chlorophyll to lecithin which could be achieved was 0.018 corresponding to an average of 42 pigment molecules per vesicle. The absorbance spectra of chlorophyll *a* (Fig. 3) as well as *b* were essentially the same within the whole range of solubility of chlorophylls in lecithin membranes, though minor changes were observed from one vesicle preparation to another [6]. In any case, however, the spectra were typical for the pigments in the monomeric form [7, 8], hence phase separations between chlorophylls and lecithins with a concomitant aggregation of pigment molecules as observed under certain conditions [9, 10] did not occur.

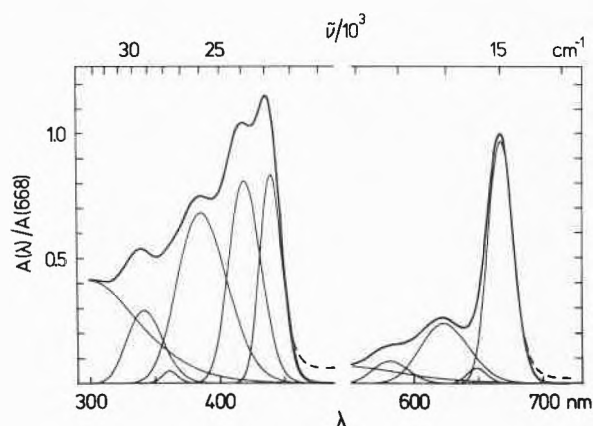


Fig. 3: Absorption spectrum of chlorophyll *a* incorporated into membranes of lecithin vesicles, $A(\lambda)$, normalized by the absorbance at the main red peak, $A(668)$. Thin lines represent Gaussian curves which were obtained by the deconvolution of the spectrum. The heavy line indicates the sum of these curves and coincides with the measured spectrum (broken line) except for those wavelength ranges where Gaussian curves were neglected. The spectrum in the omitted range between 490 and 550 nm runs almost parallel to the abscissa as a slightly wavy line. The upper scale indicates the wavenumber, ν .

Valinomycin-induced changes in absorbance of chlorophylls

Two optically matched cuvettes filled with an equal volume (3 ml) of the same vesicle suspension obviously have identical absorbances at all wavelengths. However, when a small volume (5 μ l) of a methanolic valinomycin solution (1 mM) and the same amount of methanol were added to the sample and the reference cuvette, respectively, clear-cut absorbance differences could be detected between 300 nm and 700 nm. It should be mentioned that the absorption of valinomycin in this wavelength range is vanishingly small. Adding additionally the same amounts of valinomycin solution and methanol but now to the reference and the sample cuvette, respectively, establishes again identical conditions in both cuvettes and the absorbance differences indeed vanished almost completely [6]. Fig. 4 then shows a typical difference spectrum for chlorophyll *a*, normalized to the amount of pigment present as expressed by the absorbance of the vesicle suspension at the highest peak of the red band of chlorophyll *a* (see Fig. 3). The absorbance differences are clearly related to chlorophyll *a* since only detectable in those wavelength ranges where the main absorption bands of chlorophyll *a* are located, viz. below 470 nm (Soret band) and from 550 nm to 700 nm (red band). During the preparation of the vesicles as well as when diluting the vesicle stock solutions for spectroscopic measurements, care was taken to have the same concentrations of alkali ions present in the system inside the vesicles and in the suspending medium. Therefore, the addition of the ionophore valinomycin could not give rise to the formation of a diffusion potential across (or an electric field within) the membrane which, due to the electrochromic response of chlorophylls [11, 12], would change the spectral parameters of the pigment molecules in the membrane. However, one could think of local electric fields associated with the positively charged valinomycin-alkali ion complexes in the membrane; the absorbance differences should then depend on the concentration and, even more so, on the species of alkali ions present since valinomycin complexes preferentially potassium and rubidium ions [2]. Neither concentration nor ion species had any detectable effects on the absorbance differences, and charged complexes in the membrane can therefore not explain the spectral response of chlorophylls to the presence of valinomycin. Another explanation assumes complexing of the nucleophilic carbonyl groups of valinomycin to one of the free coordination sites of the magnesium ion in chlorophyll. It is supported by the extensive investigations of Katz and co-workers showing appreciable spectral changes of chlorophyll upon complexation with nucleophiles [13]. The wavelength dependence of the absorbance changes should then be identical for all conditions but their intensity should vary with the respective concentrations of chlorophyll and val-

inomycin in the membrane. Using different vesicle preparations, whose chlorophyll content ranged between 1 and 15 pigments per 1000 lecithins, and by variation of the molar ratios of valinomycin to chlorophyll in the samples, the first postulate could be verified [6]. The experimental data, however, did not comply with the relations indicating the dependence of the intensity of the absorbance changes on the relevant parameters as derived from the complex formation scheme [6], and the latter can therefore be dis-

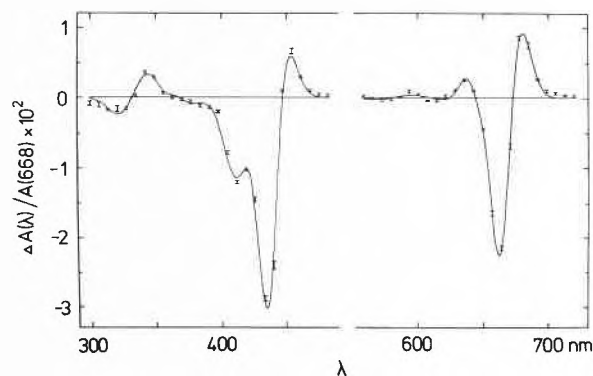


Fig. 4: Absorbance differences, $\Delta A(\lambda)$, induced by valinomycin in the spectrum of chlorophyll *a*, normalized by the absorbance of the vesicle suspension at 668 nm, $A(668)$. The experimental data, which were measured and evaluated as described in ref. 6, are represented by a bar indicating $\pm$ standard deviation. The curve was calculated with the estimated solvatochromic coefficients and the Gaussian components of the spectrum (see Fig. 3).

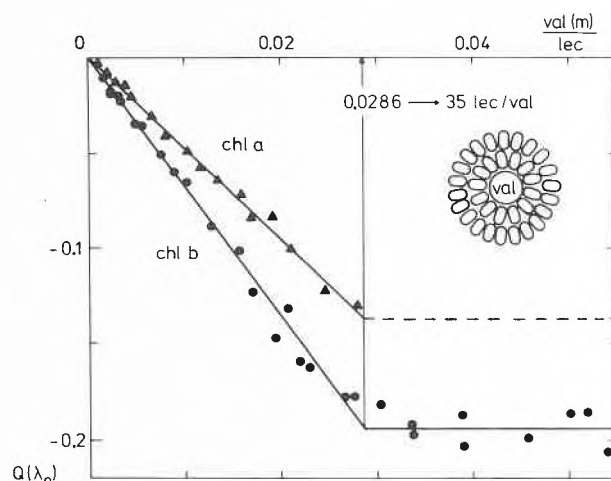


Fig. 5: Dependence of the intensity of the difference spectra on the molar ratio of valinomycin dissolved in the membrane to lecithin, val (m)/lec. The intensity is represented by the quantity $Q(\lambda_0)$ which is estimated from the whole difference spectra but expressed for a selected wavelength, λ_0 (435 nm for chlorophyll *a* and 461 nm for chlorophyll *b*, see ref. 6). Experimental conditions limit the range of val (m)/lec-values for chlorophyll *a* containing vesicles at 0.028 [6]; for chlorophyll *b* containing vesicles, however, this limit is higher due to about three fold larger molar extinction coefficients of the Soret band. The inset shows how 35 lecithin molecules (surface area in the membrane 70 $\text{\AA}^2$) just fit into two circular layers around a valinomycin molecule.

missed. Similarly, the experimental data did not conform to relations derived from a less restrictive scheme, assuming direct but not specified interactions between chlorophyll and valinomycin [6], hence such interactions can definitely be excluded.

What remains then is an interaction between lecithin and valinomycin with chlorophylls acting as sensors for this interaction, an interpretation which is corroborated by the agreement of the experimental data with the pertinent relations derived from this scheme [6]. Moreover, these relations allow for an estimate of the partition coefficient of valinomycin for the vesicle membrane/water two-phase system and, by means of this quantity found to be about 20000, the molar ratio of valinomycin dissolved in the membrane to lecithin can be calculated for each experiment. As shown in Fig. 5, the intensity of the difference spectra, which is expressed by the quantity $Q(\lambda_0)$ [6], increases proportionally to this ratio but levels off to a constant value at a critical ratio of 0.0286. It thus appears that the solubility of valinomycin in lecithin membranes reaches its limit at this ratio and, in a valinomycin-saturated membrane, we then find an average of 35 lecithins per valinomycin which can be arranged in two circular layers around the antibiotic (see inset of Fig. 5).

Chlorophylls as sensors for aggregational states of lipids

Since a direct interaction between valinomycin and chlorophyll could be excluded, the observed changes of the chlorophylls' absorbance upon incorporation of valinomycin into the membranes can only arise from an alteration of the pigment's environment represented by the lipid matrix. Hence, the state of aggregation of lecithins surrounding a valinomycin molecule should be different from that of lipids in a domain without valinomycin in the sense that the two states represent two slightly different solvents for chlorophyll. The spectral changes can then be understood in terms of a solvatochromism, i.e., the influence of the solvent on the absorption spectrum of the solute, which is a well-known phenomenon for chlorophylls [14,15].

Solvatochromism arises from dispersion interaction between solvent and solute as well as electrostatic interaction due to permanent or induced electric fields acting on the chromophore. Both interactions cause changes in the relative positions of the energy levels in the pigment molecule and affect the transition moments of electronic transitions [16,17]. In terms of an absorption band of the pigment, a change in transition moment expresses itself as an increase (or a decrease) of the band's intensity which is proportional to this intensity, while changes in energy levels create a band-shift and a band-broadening (or band-sharpening) which are proportional, respectively, to the first and the second derivative of the band with respect to the

wavenumber [18]. Although these features apply to all absorption bands pertinent to the electronic transitions which occur on excitation with light, the transitions usually respond differently to the pigment's interaction with the environment, and the extents of the fore-mentioned changes vary considerably from one transition to another.

Both, the red and the *Soret* band of the chlorophylls originate from at least two electronic transitions, and the analysis of the difference spectra in terms of solvatochromism thus requires the resolution of the spectra into bands pertinent to these transitions. Unfortunately, an unambiguous resolution is not yet practicable, however, at least part of the bands can be approximated by Gaussian curves [7]. For each of the Gaussian components, which are obtained by the deconvolution of the chlorophyll spectra (see Fig. 3), a set of 3 solvatochromic coefficients can be determined which indicate the change in transition moment as well as the band-shift and the band-broadening effect [18]. In order to reduce the possible ambiguity inherent in an estimation of a rather large number of coefficients, the proportionality of the absorbance differences to the molar ratio of valinomycin dissolved in the membrane to lecithin was used as a selection criterion [18], and the solvatochromic coefficients are then estimated from the slopes of the straight lines in such plots as shown, by way of example, for the red band of chlorophyll *a* on the left-hand side of Fig. 6. The contributions of the first two Gaussian components of this band, which essentially determine the absorbance differences in this wavelength range, are depicted on the right-hand side of Fig. 6, and Fig. 4 then demonstrates that difference spectra which are calculated by means of the estimated solvatochromic coefficients and the pertinent Gaussian curves coincide almost perfectly with the experimental data.

Comparing the solvatochromic coefficients with data for chlorophyll in different solvents [14,15] reveals that a difference in electrostatic interaction is the main reason for the absorbance differences, with dispersion interaction yielding only a minor contribution. Moreover, from data obtained by electro-optical measurements for different chromophores (compiled by *Liptay* [16] and *Labhart* [17]), it can be inferred that the electric field strength effective for chlorophyll in the valinomycin-induced state of lipid aggregation differs by the order of 10^7 V/cm from that in the unaltered state. A model calculation has shown that the ordered layers of dipoles on the surfaces of a lecithin membrane indeed give rise to such tremendous field strengths at least in the domain where the glycerol-ester moieties of the lipids are located, and the estimated difference in electric field strength can then be rationalized by different orientations of the anisotropic chromophore (i.e., the porphyrin ring) and possibly also of the polar head groups [18].

Conclusions

The altered lipid aggregation around a valinomycin molecule in lecithin membranes is obviously the two-dimensional analogue to the well-known phenomena which occur three-dimensionally in bulk solvents and are known as solvation of a solute. The lipids around valinomycin may thus be compared to water in the hydration sphere of an ion, although the kind of interaction which causes the altered state of aggregation for solutes in the solvation shell is electrostatic in the latter case and most likely hydrophobic in the former case. The experimental data reported here allow us to sketch the scheme shown in the upper part of Fig. 7. From the limit of solubility of valinomycin in lecithin membranes, which is presumably reached when the aggregational state of all lipids is altered, we can conclude that the solvation shell extends over two circular layers of lipids. Chlorophyll which is present in such a shell adapts to the altered lipid environment by a reorientation of the porphyrin ring and, as a consequence of the concomitantly changed electrostatic interaction with the lipids, has an absorption spectrum which slightly differs from that of chlorophyll outside the shell.

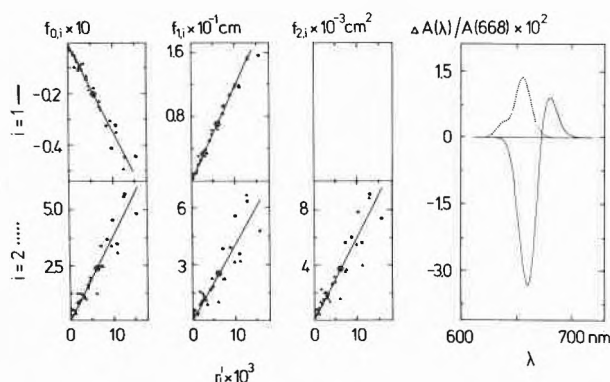


Fig. 6: On the left-hand side, the parameters $f_{j,i}$, which express the change in intensity ($j = 0$), the band-shift ($j = 1$) and the band-broadening ($j = 2$) of the i the Gaussian component are plotted versus the molar ratio of valinomycin dissolved in the membrane to lecithin, r_1' , for the first two Gaussian curves in the red band of chlorophyll a . The solvatochromic coefficients are determined by the slopes of the lines, and an empty box then means that the corresponding coefficient is zero. The right-hand side shows the contributions of the two Gaussian components to the difference spectrum plotted in Fig. 4.

In more general terms, we could say that the lipid matrix establishes an indirect interaction between valinomycin and chlorophyll as indicated by the broken arrow in Fig. 7. It would be rather surprising, however, when such an interaction were restricted to chlorophyll, hence we should expect similar phenomena for other components present in a membrane. The scheme in the lower part of Fig. 7 then illustrates how valinomycin could interact indirectly with a protein in a biological membrane and thus influence the protein's conformational state and functioning. There are indeed

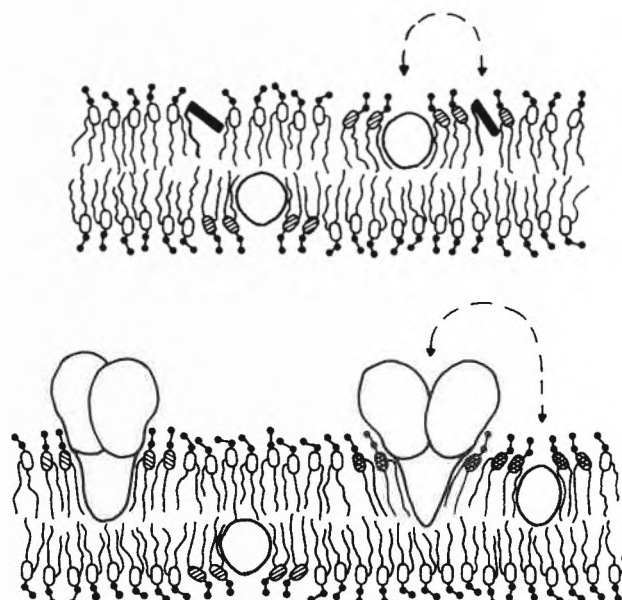


Fig. 7: Schematic representation of a membrane containing chlorophyll (symbolized by the heavy bar with tail, upper part), or a protein (lower part). Valinomycin dissolved in the membrane (indicated by the circles) changes the aggregational state of two layers of lipids surrounding it and thus influences chlorophyll or the protein. Note that a similar solvation shell of lipids has to be expected for the membrane bound protein, a phenomenon known as boundary lipid formation in membrane biology.

several reports in the literature that valinomycin produces effects in certain biological systems which are not related to its ionophoric properties. The phenomena observed range from phase shifts of circadian rhythms in plants to changes in electrical excitability of neuroblastoma cells and inhibition of energy conversion in chloroplasts; as discussed elsewhere [19], they may be considered as illustrating examples to the still speculative scheme shown in the lower part of Fig. 7.

References

- 1 G. Stark, B. Ketterer, R. Benz and P. Läuger: *Biophys. J.* 11 (1971) 981.
- 2 E. Grell, Th. Funck and F. Eggers in: *Membranes—A Series of Advances*. G. Eisenmann (ed.) Vol. 3 (1975) p. 1., Marcel Dekker, New York and Basel.
- 3 C. Huang: *Biochemistry* 8 (1969) 344.
- 4 E. Ritt and D. Walz: *J. Membrane Biol.* 27 (1976) 41.
- 5 G. K. Ackers: *J. Biol. Chem.* 242 (1976) 3237.
- 6 D. Walz: *J. Membrane Biol.* 27 (1976) 55.
- 7 L. L. Shipman, M. Th. Cotton, J. R. Norris and J. J. Katz: *J. Amer. Chem. Soc.* 98 (1976) 8222.
- 8 E. Lehoczki: *Biochim. Biophys. Acta* 408 (1975) 223.
- 9 K. Colbow: *Biochim. Biophys. Acta* 318 (1973) 4.
- 10 A. G. Lee: *Biochemistry* 14 (1975) 4397.
- 11 D. Kleuser and H. Bücher: *Z. Naturforsch.* 24b (1969) 1371.
- 12 S. Schmidt, R. Reich and H. T. Witt: *Naturwiss.* 8 (1971) 414.
- 13 J. J. Katz and H. R. Norris in: *Current Topics in Bioenergetics*; D. R. Sanadi and L. Packer (eds.) Vol. 5 (1973) p. 41 Acad. Press, New York and London.
- 14 G. R. Seely and R. G. Jensen: *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 1835.

- 15 G. R. Seely: Spectrochim. Acta 21 (1965) 1847.
 16 W. Liptay: Z. Naturforsch. 20a (1965) 1441; 21a (1966) 1605; Angew. Chem. 81 (1969) 195.
 17 H. Labhart: Adv. Chem. Physics 13 (1967) 179.
 18 D. Walz: J. Membrane Biol. 31 (1977) 31.
 19 D. Walz in: Bioenergetics of Membranes. L. Packer, G. C. Papageorgiou and A. Trebst (eds.) p. 485 (1977), Elsevier/North-Holland, Amsterdam.

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.

Die Struktur der Sesquiterpene von Petasites hybridus (L.) G. M. et Sch. *, **

Markus Neuenschwander ***

Institut für Organische Chemie, Universität Bern

Andreas Neuenschwander **** und Ernst Steinegger ***

Pharmazeutisches Institut der Universität Bern

Abstract

The structure of the main components of the sesquiterpene fraction of petasites hybridus (L.) G. M. et Sch. has been determined by combination of spectroscopic methods. Most compounds are esters of three isomeric sesquiterpene alcohols, characterised by an eremophilan skeleton, namely of petasol (3), neopetasol (4) as well as of isopetasol (5).

1. Einleitung

Über die Inhaltstoffe von Petasites hybridus war lange Zeit recht wenig bekannt. Den eigentlichen Anlass zu einer intensiven Untersuchung bildeten Versuche von Bucher [2], der eine starke spasmolytische Aktivität der Wurzel von Petasites hybridus am isolierten Meer-schweinchendarm nachweisen konnte. In der Folge isolierten Aebi und Büchi [3] sowie Stoll [4] aus den Wurzeln der Droge (schweizerischer Herkunft) mehrere Stoffe und erkannten, dass es sich um Sesquiterpenester handelte. Der zugrundeliegende Alkohol wurde Petasol genannt (vgl. 3). Er lagert sich sehr leicht in das isomere Isopetasol (vgl. 5) um. Diese Isomerisierung ist deshalb von grosser Bedeutung, weil bei allen Petasol-Derivaten mit der Umlagerung ein weitgehender Verlust an spasmolytischer Aktivität einhergeht [5]. Die ersten Strukturuntersuchungen von Aebi und Büchi sowie Stoll wurden von Djerassi [6, 7] ergänzt. Dabei wurde endgültig gesichert, dass die Ester von Petasol

und Isopetasol der Klasse der Eremophilan-Sesquiterpene zugehören. Die Resultate dieser Arbeiten sind in Abb. 1 zusammengefasst. Ungeklärt blieb bisher die sterische Anordnung der Isopropenylgruppe von Petasin 1a und S-Petasin 1b sowie die Konfiguration des 3-Methylthio-acrylsäurerests von S-Petasin 1b und Iso-S-Petasin 2b (vgl. Abb. 1).

Seit 1961 berichteten Novotný, Herout und Šorm über umfangreiche phytochemische Untersuchungen an Petasites hybridus tschechoslowakischer Herkunft [8]. Sie fanden eine Reihe neuer Inhaltstoffe mit Eremophilan-Grundgerüst, jedoch mit wesentlichen strukturellen Unterschieden zur bisher bekannten Petasin-Reihe. Bei vielen Vertretern sind C(7) und C(8) von Petasin 1 mit einem Furanring bzw. α,β -ungesättigten Lactonring anelliert. Diese «Furano-eremophilane» bzw. «Eremophilenolide» gehen aus den Petasin-Derivaten formal durch Verknüpfung des Carbonylsauerstoffs mit C(12) hervor. Die ausgeprägte Abhängigkeit

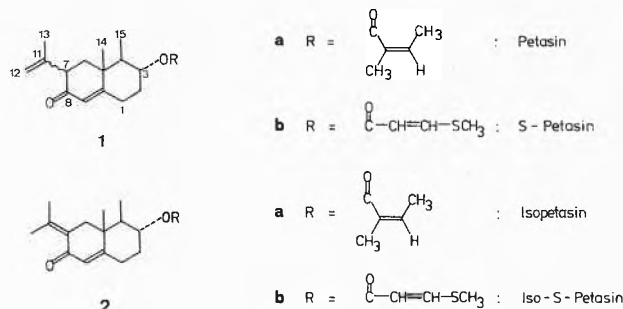


Abb. 1: Inhaltstoffe von Petasites hybridus nach Aebi und Büchi [3, 5] sowie Stoll [4].

* Eingegangen am 25. August 1978; auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

** Petasites-Inhaltstoffe, 1. Mitteilung. Eine ausführliche Publikation soll in Helvetica Chimica Acta erfolgen.

*** Prof. M. Neuenschwander, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern.
 Prof. E. Steinegger, Pharmazeutisches Institut der Universität Bern, Sahlistrasse 10, 3012 Bern.

**** Teil der Dissertation [1]

des Sesquiterpengehalts vom Standort veranlasste Novotný und Mitarbeiter, für *Petasites hybridus* zwei Chemovarietäten (Petasin-Chemovarietät und Furan-Chemovarietät) anzunehmen.

Zusammenfassend sind bisher aus den Wurzeln von *Petasites hybridus* (schweizerischer Herkunft) vier Sesquiterpenester (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**) isoliert worden, deren Struktur bis auf die erwähnten sterischen Details feststand. Mit dem Aufkommen neuer, besserer Trennverfahren und leistungsfähigerer spektroskopischer Methoden konnte eine effiziente Trennung der Sesquiterpenfraktion sowie eine vollständige Strukturaufklärung der isolierten Inhaltstoffe angestrebt werden. Wir berichten im folgenden über die Strukturaufklärung von 16 Sesquiterpen-Inhaltstoffen von *Petasites hybridus*.

2. Drogenherkunft, Isolierung der Sesquiterpene¹

An drei verschiedenen Standorten der Schweiz (Sense, Moosegg, Urnäsch) wurden in periodischen Abständen Exemplare von *Petasites hybridus* gesammelt, nach Blüten, Blättern und Wurzeln getrennt zerkleinert, tiefgefroren und anschliessend gefriergetrocknet. Aus dem Pulver der getrockneten Droge stellte man ein äthanolisches Soxhlet-Extrakt her, welches den Aus-

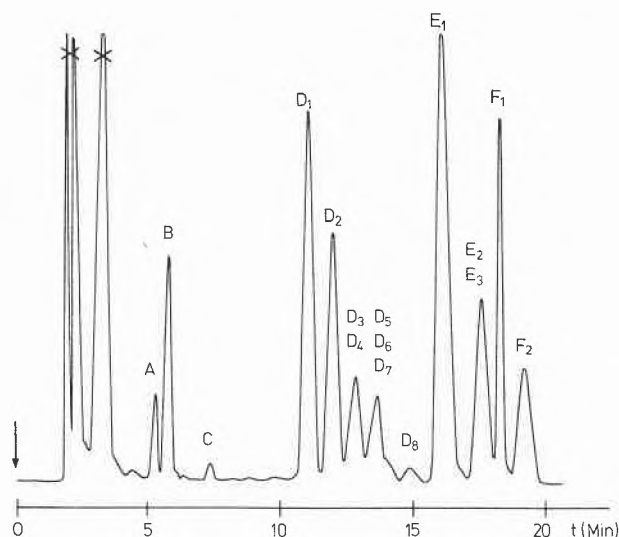


Abb. 2: Analytisches HPL-Chromatogramm von 12 µl Wurzel-extrakt von *Petasites hybridus* (ca. 10proz., Standort Sense). Säule: µ-Porasil 10 µm, 4 mm × 30 cm, n-Hexan/Essigsäure-äthylester 95/5. UV-Detektor, 254 nm³.

¹ Ausführliche Angaben vgl. [9].

² Zur Bezeichnung der Fraktionen vgl. Abb. 2 und Abb. 5.

³ Man beachte, dass die Mengenverhältnisse nicht richtig wiedergegeben werden, da die verschiedenen Sesquiterpene bei 254 nm unterschiedliche ε-Werte aufweisen. So erscheinen die Peaks aller Verbindungen mit Isopetasol-Gerüst (A, C, D₁, D₃, D₄, D₇, F₁) um rund Faktor 10 zu intensiv, da sie bei 254 nm recht stark absorbieren.

gangspunkt für nachfolgende Untersuchungen bildete. Das Rohextrakt liess sich mittels präparativer Schicht-Chromatographie an mit Silicagel beschichteten Glasplatten von 100 cm Länge und 20 cm Breite in drei Sammelfractionen (A/B/C; D/E; F)² zerlegen, die durch Mehrfachentwicklung (A/B/C und F) schicht-chromatographisch vorgereinigt sowie durch fraktionierte Kristallisation (D₁, F₁, F₂) rein isoliert wurden. Eine Auftrennung der komplexen D/E-Fraktion gelang nur mittels präparativer HPLC auf µ-Porasil mit n-Hexan/Essigsäureäthylester 95/5. Selbst unter optimalen Bedingungen und mit Recycling zeigte sich, dass einige hochdruck-flüssigkeitschromatographisch einheitliche Fraktionen aus mehreren Komponenten bestanden.

Die Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie erwies sich als ideale Methode zur analytischen Kontrolle von Rohextrakten sowie zur Überprüfung des Trennerfolges der Reinigungsverfahren. Abb. 2 gibt ein typisches HPL-Chromatogramm eines Rohextraktes wieder; die Komponenten wurden in der Reihe zunehmender Retentionszeiten numeriert.

3. Strukturaufklärung am Beispiel von F₂.

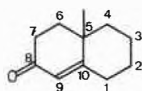
Die Strukturaufklärung der gereinigten Sesquiterpene gelingt durch Kombination spektroskopischer Methoden. Besonders aussagekräftig sind die 360 MHz-¹H-NMR-Spektren⁴, die eine sichere Zuordnung aller Protonen erlauben. Das Verfahren soll am Beispiel von F₂ skizziert werden.

Zunächst zeigt das bei Hochauflösung registrierte Moleküllion des Massenspektrums von F₂ die Summenformel C₁₉H₂₆O₃S an. Hydrolyseversuche bestätigen, dass F₂ ein Ester ist, wobei dem Alkohol-Rest die Summenformel C₁₅H₂₁O₂, dem Säurerest (ohne O der Ester-Brücke) die Summenformel C₄H₅OS zukommt. Aus der Analyse der IR-, UV- und 100 MHz-¹H-NMR-Spektren können folgende Schlüsse gezogen werden (vgl. Abb. 3):

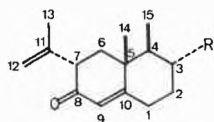
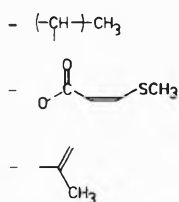
- F₂ ist ein Ester der cis-Methylthio-acrylsäure, wobei die cis-Konfiguration durch Vergleich der NMR-Kopplungskonstanten mit denjenigen von Modellverbindungen gesichert wird.
- Die typischen NMR-Kopplungskonstanten machen als Grundgerüst des Alkohol-Rests ein Decalin-System wahrscheinlich, das zudem eine anguläre Methylgruppe sowie als Chromophor ein α,β-ungesättigtes Carbonylsystem enthält (vgl. Abb. 3).
- Als weitere funktionelle Gruppen werden auf Grund der NMR-Daten eine Isopropenylgruppe sowie eine Methylgruppe nachgewiesen, die mit einem benachbarten Proton koppelt.

⁴ Wir danken Herrn Dr. Kellerhals, Spektrospin AG, Fällanden, für die Aufnahme der 360 MHz-¹H-NMR-Spektren.

Grundgerüst

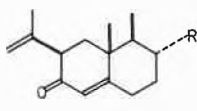


funktionelle Gruppen



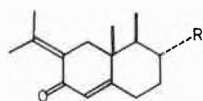
3

R = OH : Petasol



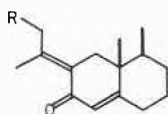
4

R = OH : Neopetasol



5

R = OH : Isopetasol



6

Abb. 3: Zwischenergebnis der Strukturermittlung.

Im 360 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von F_2 (Abb. 4) sind die beiden Dublette ($J = 10$ Hz) der cis-ständigen Vinylprotonen der Säurekomponente (7,10 und 5,84 ppm) sowie das Singulett der $\text{CH}_3\text{-S}$ -Gruppe (2,42 ppm) leicht zu erkennen. Als funktionelle Gruppen des Alkohol-Teils identifiziert man die anguläre Methylgruppe (Singulett bei 1,23 ppm), eine mit einem Methinproton koppelnde Alkyl-Methylgruppe (Du-

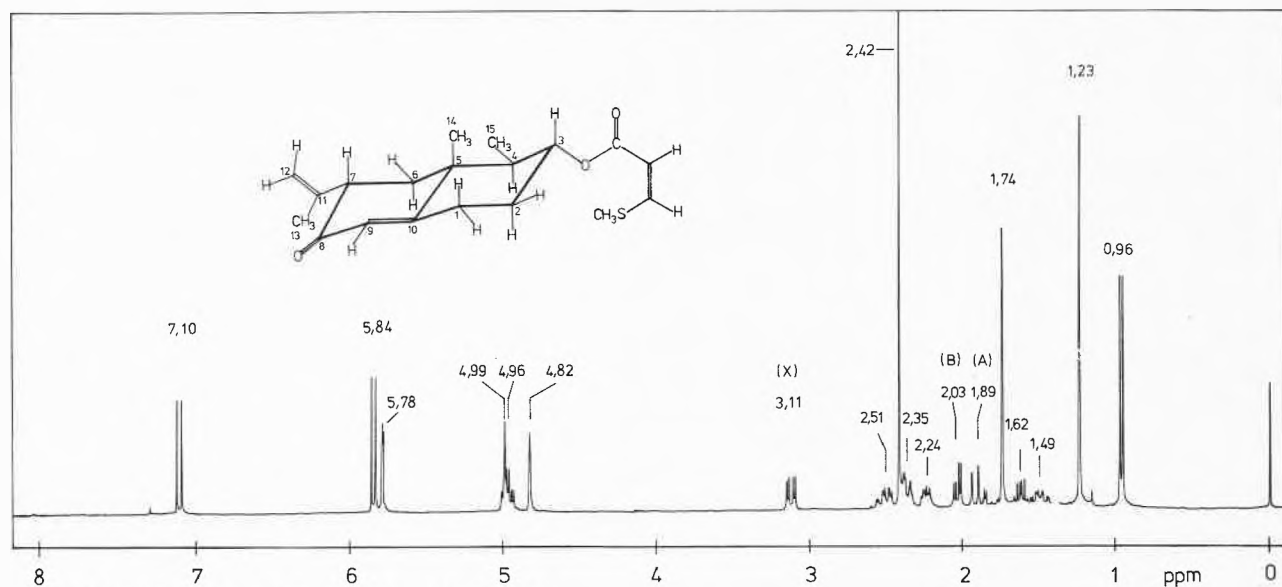
blett mit $J = 6,6$ Hz bei 0,96 ppm), sowie die Isopropenylgruppe (Signale der terminalen Vinylprotonen bei 4,99 und 4,82 ppm, Methylsignal bei 1,74 ppm).

Schlüssel zur Analyse der Signale der Ringprotonen sind das (leicht verdeckte) Signal des Ester-Methinprotons bei 4,96 ppm, ferner das ABX-System der Signale bei 1,89 (A), 2,03 (B) und 3,11 ppm (X). Das Signal des Ester-Methinprotons besteht aus einem Triplet von Dubletts. Die beiden grossen Kopplungen von je rund 11 Hz zeigen zwei trans-diaxial stehende Protonen an, die mittlere Kopplung von ca. 4,5 Hz weist auf ein äquatoriales Proton hin. Damit wird klar, dass das Ester-Methinproton axial und die Estergruppe äquatorial steht. Bestrahlt man das Signal bei 4,96 ppm mit einer Zusatzfrequenz, so reduziert sich das Multi-plett bei 1,62 ppm zu einem Quartett ($J = 6,6$ Hz); bestrahlt man andererseits das Methyl-Dublett bei 0,96 ppm, so vereinfacht sich dasselbe Multi-plett zu einem Dublett ($J = 11$ Hz). Lage und Aufspaltung der Signale bei 1,62 und 4,96 ppm zeigen an, dass die Methylgruppe äquatorial an C(4), die Esterfunktion äquatorial an C(3) steht.

Die relativ tiefe Lage des Signals bei 3,11 ppm macht wahrscheinlich, dass die Isopropenylgruppe in äqua-torialer Position an C(7) sitzt⁵: H-C(7) steht axial und koppelt trans-diaxial mit dem einen Proton an C(6) (Signal bei 1,89 ppm), dagegen axial-äquatorial mit dem andern Proton an C(6). Damit wird das ABX-System bei 1,89, 2,03 und 3,11 ppm erklärt und zu-gleich die äquatoriale Lage der Isopropenylgruppe be-wiesen⁶.

⁵ Bei der Hydrolyse von F_2 tritt die bereits von Aebi und Büchi [3,5] beobachtete Isomerisierung zum Isopetasol (vgl. 5, R = OH) ein. Damit wird die Position der Isopropenylgruppe bestätigt.

⁶ Bezeichnungen nach Aebi und Büchi [3,5]: 3b = Petasin, 5b = Isopetasin, 3f = S-Petasin, 5f = Iso-S-Petasin.

Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von F_2 (360 MHz, CDCl_3).

Zusammenfassend erlaubt die Analyse des 360 MHz-NMR-Spektrums eine vollständige Strukturaufklärung von F_2 : Bei F_2 handelt es sich um das bereits von Aebi, Büchi und Stoll [3–5] isolierte S-Petasin (vgl. Abb. 1, 1b), wobei die bisher ungeklärten Fragen (sterische Anordnung der Isopropenylgruppe, Konfiguration der 3-Methylthio-acrylsäure) gelöst werden konnten. Die erhaltenen Resultate stehen mit den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse von F_2 in Übereinstimmung [10].

4. Struktur der Inhaltstoffe von Petasites hybridus

Die isolierten Sesquiterpene aus Petasites hybridus (schweiz. Herkunft) sind in Abb. 5 wiedergegeben. Die meisten Verbindungen lassen sich in drei Klassen 3, 4 und 5 einordnen, die sich durch die Isomerie in Stellung 7 unterscheiden.

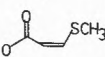
R	3	4	5	6
a R = H		4a = B	5a = A	
b R = 	3b* = E ₁	4b = D ₂	5b* = D ₁	6b = C
c R = 	3c = E ₂	4c = D ₆	5c = D ₃	
d R = 	3d = E ₃	4d = D ₇	5d = D ₄	
e R = 		4e = D ₈	5e = D ₅	
f R = 	3f* = F ₂		5f* = F ₁	

Abb. 5: Isolierte Sesquiterpene aus Petasites hybridus (schweizerischer Herkunft). Die Symbole A–F₂ entsprechen den isolierten Fraktionen (vgl. Abb. 2).

Innerhalb jeder Klasse variiert die Struktur des Acyloxy-Rests in Position 3. In den untersuchten Proben dominieren mengenmässig die Ester von Angelicasäure, als weitere Säurekomponenten sind (in absteigender Reihenfolge) 3-Methylcrotonsäure + Methacrylsäure, cis-3-Methylthio-acrylsäure sowie Isobutter-

säure vertreten. In untergeordnetem Ausmass finden sich die 3-Desoxy-Derivate «Neopetasan» 4a, «Isopetasan» 5a sowie 6b.

Unsere Arbeiten zeigen, dass in den unter schonenden Bedingungen bereiteten Extrakten von Petasites hybridus (schweizerischer Herkunft) auch die Klasse der Neopetasol-Ester 4 vertreten ist, in welchen die Isopropenylgruppe in 7β-Position steht. Überraschenderweise unterscheiden sich die ¹H-NMR-Spektren der Neopetasol-Ester trotz anderer geometrischer Anordnung nur sehr geringfügig von den Petasol-Estern 3. Beispielsweise unterscheiden sich die Protonen an C(7) von 3b und 4b nur um 0,1 ppm, und in beiden Fällen weist H–C(7) je eine axial-axiale und axial-äquatoriale Kopplung auf! Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich so, dass bei den Vertretern der Neopetasol-Gruppe der die Isopropenyl-Gruppe tragende Cyclohexanon-Ring infolge sterischer Wechselwirkung zwischen angulärer Methylgruppe und Isopropenylgruppe in die Wannen-Konformation ausweicht, so dass H–C(7) axial steht und einen axialen und äquatorialen Nachbarn an C(6) vorfindet.

Zusammengefasst: Es ist gelungen, die Struktur von 16 Inhaltstoffen von Petasites hybridus aufzuklären und die bisher ungeklärten strukturellen Fragen von «Petasin» 3b sowie der schwefelhaltigen Petasylester 3f und 5f zu beantworten.

Literaturverzeichnis

- 1 A. Neuenschwander: Dissertation, Bern 1978.
- 2 K. Bucher: Arch. Exp. Path. und Pharmacol. 213 (1951) 69.
- 3 A. Aebi, J. Büchi, T. Waaler, E. Eichenberger und J. Schmutz: Pharm. Acta Helv. 29 (1955) 277.
- 4 A. Stoll, R. Morf, A. Rheiner und J. Renz: Experientia 12 (1956) 360.
- 5 A. Aebi, T. Waaler und J. Büchi: Pharm. Weekbl. 93 (1958) 397.
- 6 A. Aebi und C. Djerassi: Helv. Chim. Acta 42 (1959) 1785.
- 7 D. Herbst und C. Djerassi: J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 4337.
- 8 L. Novotný, V. Herout, F. Šorm et al.: Tetrahedron Letters (1961) 697; Tetrahedron 19 (1963) 1101, Coll. Czech. Chem. Comm. 27 (1962) 1393, 1400, 1870, 2462, 2711; 29 (1964) 1922, 2182, 2189; 31 (1966) 371; 34 (1969) 336; dort weitere Zitate.
- 9 E. Steinegger, A. Neuenschwander und M. Neuenschwander: Pharm. Acta Helv., 53 (1978) 216.
- 10 P. Engel: persönliche Mitteilung.

Synthese und Isolierung von 10,10-Bis(methylthio)nonafulven^{*,**}

Ross W. Millar^{***} und Markus Neuenschwander^{****}

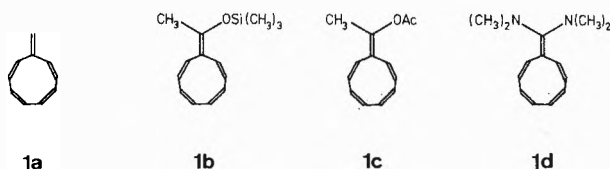
Institut für Organische Chemie, Universität Bern

Abstract

10,10-bis(methylthio)nonafulvene (**1e**) has been prepared by two independent procedures starting from lithium cyclononatetraenide. The title compound is a very reactive yellow oil, the thermal stability of which ($\tau_{1/2} = 24$ min. at 10° in d_6 -acetone) lying between that of nonafulvene (**1a**) ($\tau_{1/2} = 12$ min. at 10° in $CDCl_3$) and 10,10-bis(dimethylamino)nonafulvene (**1d**). The structure of (**1e**) has been proved by spectroscopic methods as well as by cyclisation and oxidation (**1e**) $\rightarrow$ (**5**) $\rightarrow$ (**6**). The NMR-spectra as well as the UV-spectrum of 10,10-bis(methylthio)nonafulvene (**1e**) are discussed.

Einleitung

Mit der Synthese von Cyclononatetraenid wurde 1963 ein möglicher Zugang zu Nonafulvenen (**1**) eröffnet [2]: Die ähnliche Polarisierung von Pentafulvenen und Nonafulvenen liess erwarten, dass viele der über Cyclopentadienid verlaufenden Pentafulvensynthesen auf Nonafulvene (**1**) übertragbar sein könnten. Eine rasche Entwicklung auf dem Gebiet der Nonafulvene wurde jedoch sowohl durch die nicht ganz einfache Herstellungsvorschrift von Cyclononatetraenid als auch durch die thermische Instabilität von Cyclononatetraenen (**3**) und Nonafulvenen (**1**) verhindert. So gelang die Synthese des ersten durch Elektronendonator-Gruppen stabilisierten Nonafulvens (**1d**) durch *Hafner* und *Tappe* [3] erst 1969. Bei der Synthese des reaktiven Grundkörpers (**1a**) [4] zeigten wir, dass Pentafulven-Synthesen nur dann auf einfache Nonafulvene übertragen werden können, wenn alle zu (**3**) oder (**1**) führenden Reaktionsstufen unterhalb von -25° ablaufen. Auf Grund dieser Beschränkungen ist bis heute nur eine kleine Zahl einfacher Nonafulvene zugänglich geworden, die eine in der Reihe (**1a**) $>$ (**1b**) $\gg$ (**1d**) abnehmende Tendenz zur thermisch erlaubten Valenzisomerisierung (**1**) $\rightarrow$ (**5**) aufweisen. Wie *Boche* und *Heidenhain* [5] kürzlich zeigten, sind die Nonafulvene (**1b**) und (**1c**) in elegantem Verfahren aus Acetyl-cyclononatetraen erhältlich.



* Eingegangen am 29. Dezember 1978

** 23. Mitteilung über Fulvene und Fulvalene. 22. Mitteilung [1]

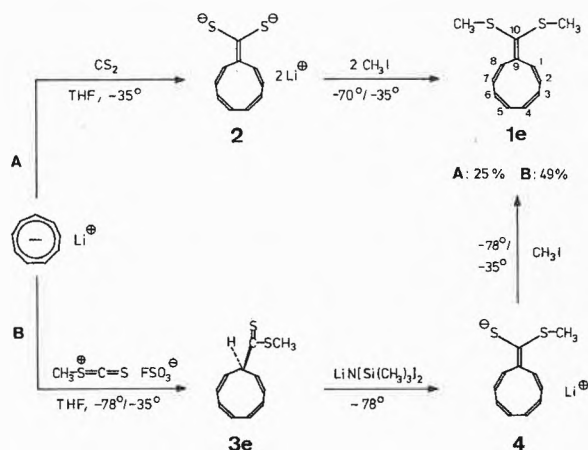
*** Wissenschaftlicher Mitarbeiter des Schweiz. Nationalfonds 1977–1978

**** Prof. M. Neuenschwander, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, 3012 Bern, Freiestrasse 3

10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (**1d**) [3, 6] sowie Nonafulven [4, 7] zeigen ein stark unterschiedliches spektroskopisches Verhalten. Zur Klärung der Ursachen wären Verbindungen von Interesse, die einen sukzessiven Übergang von (**1a**) zu (**1d**) ermöglichen. Erste Versuche zur Realisierung dieses Projekts scheiterten an einer überraschend leicht eintretenden Valenzisomerisierung von substituierten Cyclononatetraenen zu cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen [1, 8]. Wir berichten nachstehend über die erfolgreiche Synthese von 10,10-Bis(methylthio)nonafulven (**1e**).

Synthese von 10,10-Bis(methylthio)nonafulven (**1e**)

Die Titelverbindung (**1e**) kann ausgehend von Lithium-cyclononatetraenid ($Li-CNT$) nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt werden (vgl. Schema). Wie bereits *Gompper* [9] gezeigt hat, sind 6,6-Bis(alkylthio)pentafulvene aus Cyclopentadienid und CS_2 zugänglich. In analoger Weise führt die Reaktion von CS_2 mit 2 Moläquivalenten $Li-CNT$ zum Dilithiumsalz (**2**)¹, welches ohne Isolierung mit Methyljodid alkyliert wird (Weg A).



Wesentlich bessere Ausbeuten erhält man bei vorgängiger Methylierung von CS_2 mit Fluorsulfonsäuremethylester bei -78° , wobei das anfallende Elektrophil *in situ* mit $Li-CNT$ umgesetzt wird. Deprotonierung des nicht isolierten Cyclononatetraens mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid ([10], vgl. auch [5]) sowie Alkylierung des Li -Salzes (**4**)¹ führt mit insgesamt 49% Ausbeute zu (**1e**) (Weg B).

10,10-Bis(methylthio)nonafulven (**1e**) ist bei -20° ein

¹ Die Struktur der Li -Salze (**2**) und (**4**) wurde bisher spektroskopisch nicht untersucht.

gelbes Öl², das sehr leicht die thermisch erlaubte Valenzisomerisierung zu (5) eingeht. Bei +10° beträgt die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ der Zyklisierung in d_6 -Aceton sowie in $CDCl_3$ rund 24 Minuten. Damit ist (1e) etwas stabiler als Nonafulven (1a) ($\tau_{1/2}$ in $CDCl_3$ bei +10°: 12 Minuten), dagegen wesentlich reaktiver als (1d), das sich bei 20° in C_6D_6 nur sehr langsam zu (5d) umsetzt [3].

Die Struktur von (1e) wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. Das Massenspektrum bestätigt (bei Hochauflösung) die Summenformel $C_{12}H_{14}S_2$. In n-Hexan liegt die längstwellige Bande des UV-Spektrums bei 315 nm, die gelbe Farbe der Verbindung wird durch einen Ausläufer bedingt, der sich bis 450 nm erstreckt. Da der experimentelle UV-Wert sehr gut mit der durch Addition des S-Alkyl-Inkrement zum Grundwert von Nonafulven (1a) abgeschätzten UV-Bande übereinstimmt (255 + 30 + 30 nm), wird wahrscheinlich, dass die beiden Methylthiogruppen keine wesentliche Einebnung des Nonafulven-Neunrings bewirken³.

Das 1H -NMR-Spektrum von (1e) (Abb. 1) enthält bei 80 MHz in d_6 -Aceton ein Dublett der Protonen H-C(1) und H-C(8) bei 6,57 ppm⁴, ein komplexes Multiplett der Protonen H-C(2) bis H-C(7) bei 6,2–5,6 ppm sowie ein scharfes Singulett der beiden S-CH₃-Gruppen bei 2,31 ppm. Die Absorptionen der Protonen H-C(2) bis H-C(7) liegen ähnlich wie die Ringsignale von Nonafulven (1a) und geben keinen Hinweis auf einen signifikanten Ringstrom im Neunring von (1e).

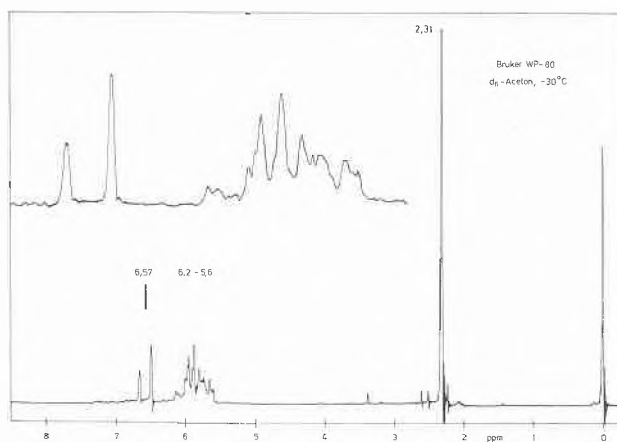


Abb. 1: 1H -NMR-Spektrum von 10,10-Bis(methylthio)nonafulven (1e)⁵.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum absorbieren zwei quartäre Vinyl-C-Atome bei 140,0 und 137,4 ppm, vier Paare von Ring-C-Atomen bei 128,4, 128,1, 127,2 und 127,1 ppm, ferner die S-CH₃-Gruppen bei 17,5 ppm ($CDCl_3$, -25°). In d_6 -Aceton ist bei -90° keine Aufspaltung der Resonanzen der Ring-C-Atome bzw. der S-CH₃-Gruppen zu erkennen (Signale bei 139,6, 138,4, 128,8, 128,5, 127,2 und 17,0 ppm). Damit wird wahrscheinlich, dass das nicht ebene Molekül (1e) in Analogie zu Nonafulven (1a) [7] im statistischen Mittel C_2 -Symmetrie aufweist.

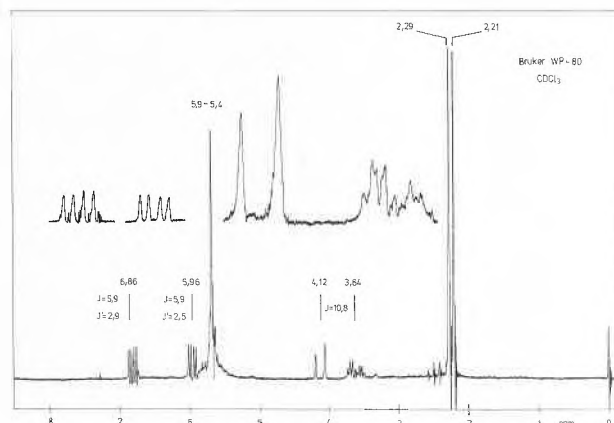
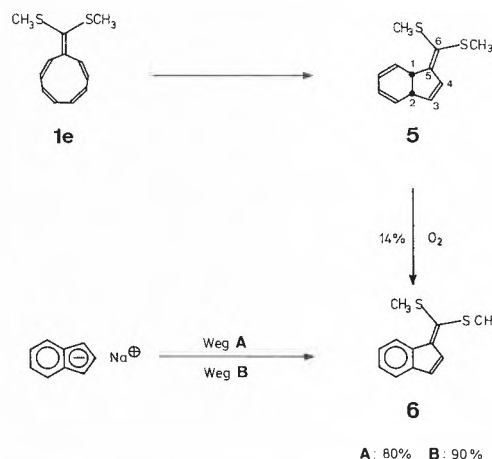


Abb. 2: 1H -NMR-Spektrum von 6,6-Bis(methylthio)-cis-1,2-dihydro-1,2-benzofulven (5)⁵.

Chemischer Strukturbeweis von (1e)

10,10-Bis(methylthio)nonafulven (1e) geht bei Raumtemperatur schnell und annähernd quantitativ in 6,6-Bis(methylthio)-cis-1,2-dihydro-1,2-benzofulven (5) über. Die Struktur von (5) wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. Im 1H -NMR-Spektrum (Abb. 2) absorbieren H-C(4) und H-C(3) als Dublette von Dubletten bei 6,86 und 5,96 ppm. Die vier Vinylprotonen des Cyclohexadienrings liegen zwischen 5,9 und 5,4 ppm. H-C(2) erzeugt ein Dublett von Multipletten bei 3,64 ppm, während H-C(1) als Dublett bei 4,12 ppm erscheint. Die grosse vicinale Kopplung ($J_{1,2}$ =



² Isoliertes (1e) enthält meist geringe Anteile des Valenzisomeren (5), die eine erhebliche Erniedrigung des Schmelzpunkts von (1e) zur Folge haben können.

³ Dass (1e) nicht planar sein kann, geht auch daraus hervor, dass bei der Zyklisierung (1e) → (5) ein hypsochromer Shift von nur 17 nm eintritt.

⁴ Aufspaltung 13,4 Hz. Da es sich um ein Spektrum höherer Ordnung handelt, entspricht dieser Wert nicht exakt $J_{1,2} = J_{7,8}$.

⁵ Das Spektrum von (1e) zeigt Spuren von (5) und (6), dasjenige von (5) Spuren von (6) an.

10,8 Hz) beweist die cis-Konfiguration an der Ring-Verknüpfungsstelle. Die beiden diastereotopen S-Methylgruppen absorbieren bei 2,29 und 2,21 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können 8 Vinyl- und 4 Alkyl-Resonanzen unterschieden werden, während die längst-wellige UV-Bande bei 298 nm liegt.

(5) lässt sich durch Luftoxidation mit mässiger Ausbeute (14 %) in das bisher unbekannte 6,6-Bis(methylthio)-1,2-benzofulven (6) überführen, das seinerseits aus Na-indenid und CS_2 (Schema, Weg A) bzw. methyliertem CS_2 (Schema, Weg B) mit hohen Ausbeuten zugänglich ist. Damit kann die Struktur des Nonafulvens (1e) auch auf chemischem Wege gesichert werden.

Die vorliegende Arbeit zeigt erneut, dass Synthesen von Pentafulvenen dann auf Nonafulvene übertragen werden können, wenn die entscheidenden Reaktionsstufen bei tiefer Temperatur realisierbar sind. Durch die Einführung von Methylthio-Gruppen in Stellung 10 wird Nonafulven mässig stabilisiert. 10,10-Bis(methylthio)nonafulven (1e) liegt jedoch sowohl bezüglich seiner spektroskopischen Eigenschaften wie auch bezüglich seiner thermischen Stabilität (Halbwertszeit der Zyklisierung (1e) $\rightarrow$ (5) wesentlich näher bei Nonaful-

ven (1a) als bei 10,10-Bis(dimethylamino)nonafulven (1d).

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.517.076) für die Unterstützung der Arbeit, der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die grosszügige Überlassung von Cyclooctatetraen.

Literaturverzeichnis

- 1 W. Rutsch, A. Frey, M. Neuenschwander und P. Engel: *Helv. Chim. Acta* 62 (1979), im Druck.
- 2 T. J. Katz und P. J. Garratt: *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2852; *ibid.* 86 (1964) 5194; E. A. LaLancette und R. E. Benson: *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2853; *ibid.* 87 (1965) 1941.
- 3 K. Hafner und H. Tappe: *Angew. Chem.* 81 (1969) 564.
- 4 M. Neuenschwander und A. Frey: *Chimia* 28 (1974) 117, 119.
- 5 G. Boche und F. Heidenhain: *Angew. Chem.* 90 (1978) 290.
- 6 K. Hafner: in *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Antiaromaticity*, The Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry III, Jerusalem 1971, S. 256.
- 7 M. Neuenschwander und A. Frey: *Chimia* 29 (1975) 212.
- 8 M. Neuenschwander, W. Rutsch und P. Engel: *Tetrahedron Letters* 1978, im Druck.
- 9 R. Gompper und E. Kutter: *Chem. Ber.* 98 (1965) 2825.
- 10 E. Amonoo-Weizer, R. A. Shaw und D. O. Skovlin: *J. Chem. Soc.* (1965) 2997.

Vortragsreferate

Seminar im Rahmen des Makromolekularen Kolloquiums der ETH Zürich

16. November 1978

Prof. O. Vogl, University of Massachusetts, Amherst, U.S.A.

Head to Head Polymers

Synthesis and characterization of head to head (H-H) polymers has become of considerable interest. Until recently no pure head to head polymers had been known and speculation about the properties and the contributions of head to head linkages in polymers were based on extrapolation of polymer properties based on polymers which had a relatively low percentage of head to head linkages. The comparison of glass transition temperatures which in turn reflects other macromolecular properties as, for example, solution properties, and the thermal degradation of these polymers had been studied. H-H polymers, unlike H-T polymers, cannot be prepared directly, although some gallant efforts in the case of polystyrene have been made but gave polymers whose structure consisted only to a considerable degree of H-H linkages.

H-H polymers have then been prepared by indirect means. The best synthetic route for H-H polyolefins is the 1,4 polymerization of 2,3-disubstituted butadienes followed by hydrogenation of the residual double bonds. For acrylates or substituted acrylates, a technique which can also be used for methacrylates, is the alternating copolymerization of maleic anhydride with internal olefins or ethylene followed by quantitative transformation of the cyclic anhydride to the dimethyl ester. For the preparation of H-H poly(vinyl halides), halogenation of pure 1,4-polybutadienes is the reaction of choice.

H-H polystyrene was obtained by radical 1,4-polymerization of 2,3-diphenyl butadiene and gave exclusively by bulk polymerization with AIBN as the initiator, 1,4-poly(2,3-diphenyl butadiene) of nearly equal cis and trans composition. The polymer could be

quantitatively reduced to H-H polystyrene with potassium and ethanol. ^{13}C spectroscopy indicated that not only was the stereochemistry of the threo and erythro placement of the side groups well defined but it was demonstrated that longer range order of stereochemical side chain placement could be established similar to the pentad ordering of the normal H-T polymers. This is the first time that long range order of H-H placements in this kind of stereochemistry has been observed and established.

The T_g of H-T atactic polystyrene as measured under our conditions was 98°C., that of isotactic polystyrene 92°C. and surprisingly the T_g of H-H polystyrene was 97°C., indicating a balance between steric hindrance and degree of polarity of the phenyl side groups.

Physical chemical studies of solution properties of H-H polystyrene were compared with that of H-T polystyrene. The polymer samples had a M_n of about 40,000 and a polydispersity of 2. The theta temperature of H-H polystyrene was 19°C., 16°C. lower than the theta temperature of H-T polystyrene measured in cyclohexane to be 35°C. Other solution properties including the measurement of the end to end distances of H-H polystyrene showed it to be similar to isotactic H-T styrene and 25% larger than H-T polystyrene. The combined results indicate that H-H polystyrene had a stiffer chain but that the polymer was also more soluble than the normal atactic H-T polystyrene. Depolarization studies of the polystyrenes by thermally stimulated discharge experiments showed that six maxima of current intensity occurred at specific temperatures, the features of which were compared with those of isotactic and atactic H-T polystyrene. The rheological behavior of H-H and H-T atactic polystyrene melts between 160 and 190°C. was also investigated. The comparison of the two polystyrenes also indicated that H-H polystyrene had a stiffer polymer chain also in the melt.

As a result of our research in the preparation and characterization of H-H polystyrene, H-H poly(vinyl cyclohexane) was also prepared and characterized. We found it most convenient to prepare

H-H PVCH directly by hydrogenation of 1,4-poly(2,3-diphenyl butadiene) with soluble and insoluble catalysts. Because of the bulky cyclohexane ring, the H-T polymer has a T_g substantially higher than the H-H PVCH.

H-H polypropylene was also prepared by catalytic hydrogenation of 1,4-poly(2,3-dimethyl butadiene) with insoluble catalysts. This polymer also showed a T_g lower than that of H-T polypropylene. Several attempts to polymerize 2,3-ditertiary butadiene have met with no success.

H-H poly(methyl acrylate), poly(methyl crotonate), poly(methyl cinnamate) have been prepared from maleic anhydride and ethylene, butene-2, or stilbene followed by esterification to methyl esters; these H-H polymers have in general T_g 's about 30°C. higher than the H-T polymers.

The values of the temperatures of maximum rate of thermal degradation at a programmed heating rate of 20°C./min. showed that H-H and H-T polymers have similar temperatures of maximum rate of degradation as long as the hydrogen is the fourth substituent on the highly substituted C-atoms and no group larger than hydrogen is a substituent in the beta-position.

H-H poly(vinyl chloride) (PVC) or H-H poly(vinyl bromide) (PVB) was prepared by chlorination or bromination of polybutadiene of more than 99.5% 1,4 content. The chlorination and bromination had to be carried out in highly diluted systems and with careful exclusion of oxygen, even during the work-up, otherwise crosslinking or molecular weight reductions are observed in addition to the desired halogenation. The T_g of H-H PVC and PVB are very similar to those of H-T polymers. When partially chlorinated polybutadiene was investigated, it was noticed that the T_g of polybutadiene (cis) used as starting polymer for the chlorination can be identified up to about 75% chlorination, while at the same time a T_g characteristic for the chlorine containing phase with increasing numerical value was observed starting with 20% chlorination. This result of double T_g 's suggested that chlorinated butadienes behave as if they were phase separated polymer systems.

Basler Chemische Gesellschaft

23. November 1978

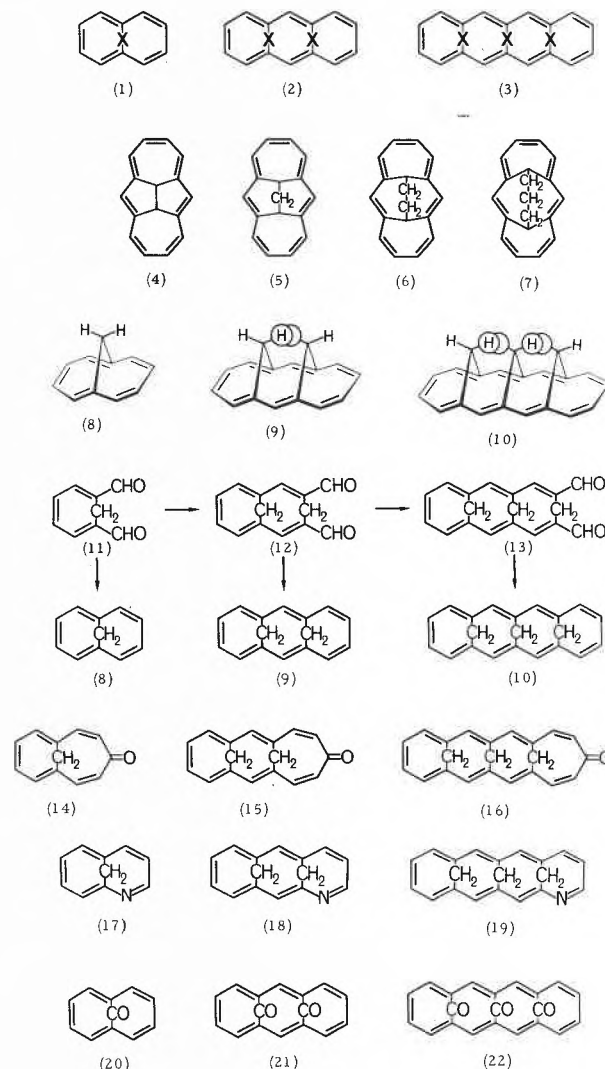
Prof. Dr. E. Vogel (Institut für Organische Chemie der Universität Köln, Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41)

Perspectives of Annulene Chemistry

In 1964–65 the bridged [10]annulenes 1,6-methano[10]annulene [(1), $X = CH_2$], 1,6-oxido[10]annulene [(1), $X = O$], and 1,6-imino[10]annulene [(1), $X = NH$] have yielded to synthesis in the Cologne laboratory [1]. Complying with Hückel's rule also sterically, these molecules, in striking contrast to the parent [10]annulenes [2], were found to qualify as aromatic in both physical and chemical respects.

The structural relationship existing between the bridged [10]annulenes (1) and naphthalene immediately inspired the fascinating idea, that the series of classical aromatic hydrocarbons, the acenes, should be convertible—at least in principle—into corresponding series of potentially aromatic bridged $[4n+2]$ annulenes [(2), (3), etc. with $X = CH_2$, O, or NH]. As a study of molecular models of (2) and its homologs reveals, only the $[4n+2]$ annulenes with the bridges in a syn- or all-syn-arrangement possess $C_{(4n+2)}$ -perimeters flattened out sufficiently as to allow delocalization of the π -electron system—and hence aromaticity of the respective molecules.

Partial experimental verification of this concept has been accomplished in due course by the synthesis and demonstration of aromatic character of a number of syn-bridged [14]annulenes, such as 1,6; 8,13-bisoxido[14]annulene [3], 1,6-methano-8,13-oxido[14]annulene [3], and 1,6-methano-8,13-imino[14]annulene [4]. Moreover, the series of systematically bent syn-bridged [14]annulenes 1,6; 8,13-ethanediylidene[14]annulene (4) [5], 1,6;



$X = CH_2$, O, NH

8,13-propanediylidene[14]annulene (5) [3], 1,6; 8,13-butane-diylidene[14]annulene (6) [3], and 1,6; 8,13-pentane-diylidene[14]annulene (7) [6] has been developed. This series permitted to subject the steric prerequisite for aromaticity, the requirement of a planar ring skeleton, to the overdue experimental scrutiny. To our amazement, even the most highly bent member of this series, i.e. (7) (featuring orbital torsional angles as high as 40°!) [7] still exhibits aromatic character.

After having demonstrated by these studies that the steric conditions for aromaticity implied in Hückel's rule are rather "soft", we became convinced that the true $(4n+2)$ -homologs of 1,6-methano[10]annulene, i.e., syn-1,6; 8,13-bis-methano[14]annulene (9) and syn,syn-1,6; 8,17; 10,15-tris-methano[18]annulene (10) would also be aromatic despite of the more or less severe bending of the $C_{(4n+2)}$ -perimeters caused by the steric interactions of the internal bridge hydrogen atoms.

Until recently, progress along such lines has been hampered by the lack of proper synthetic methodology. This impasse, however, has now been overcome by the observation that cycloheptatriene-1,6-dialdehyde (11) can be homologized to (12) and (13) (syn- and syn,syn-stereochemistry, respectively) by the utilization of a new bifunctional Wittig-Horner reagent. As can be visualized easily, the α,ω -polyenedialdehydes (11)–(13) should be ideal starting materials for the construction of the series (8) to

(10) as well as for other series of $(4n + 2)$ π -systems (cations, anions, and troponoid compounds). In accord with expectations, this synthetic strategy has meanwhile enabled us to build-up the desired hydrocarbons (9) [8] and (10) [9]. Although the conversion of the α,ω -polyenedialdehydes to the respective annulenes would seem to be trivial, rather unprecedented electrocyclic processes, involving 14- or 18 π -electrons, had to be employed in order to bring about ring closure. Details of these processes and of the spectroscopic properties of (9) and (10) (see fig. 1) will be recorded.

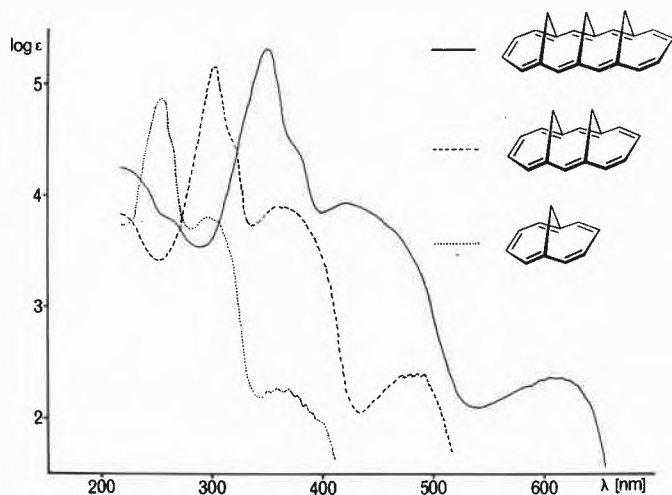


Fig. 1: Electronic spectra of (8), (9), and (10).

The efforts to convert the α,ω -polyene dialdehydes (11)–(13) into $(4n + 2)$ -systems other than the hydrocarbons have since led to the triad of the $[4n + 3]$ annulenones (14), (15), and (16) as well as to the triad of the corresponding $[4n + 3]$ annulenyl cations. As anticipated, the physical and chemical properties of these annulenones and $(4n + 2)$ π -cations match those of tropone and the tropylium ion, respectively.

Additional evidence of the synthetic potential of the dialdehydes (11)–(13) is provided by the most recent transformation of (11) into the pyridine-type 2,7-methanoaza[10]annulene (17) [10]. In

view of the fact that this novel heterocycle has proved to be a stable aromatic compound, there is reason to assume that its higher homologs (18) and (19) can likewise be prepared.

The development of $[4n + 2]$ annulene series whose members feature bridges other than CH_2 also holds great promise. Stimulated by the observation of S. Ito [11] that 11-oxo-1,6-methano[10]annulene (20) is a perfectly stable aromatic compound, we have recently started a program aimed at the synthesis of the homologs (21) and (22), molecules likely to exhibit unusual electronic interactions. After many futile efforts, a fairly elaborate approach to (21) has now been developed. In parallel with (20), its homolog (21) is a remarkably stable molecule showing no pronounced tendency to undergo fragmentation into carbon monoxide and anthracene. Initial spectroscopic and chemical findings on (21) will be revealed.

Finally, the availability of the $[4n + 2]$ annulene series (8)–(10), which we plan to extend to the homolog containing 22 π -electrons, invites interesting comparisons with the series of $[4n + 2]$ annulenes that have emerged from the studies of F. Sondheimer [12], M. Nakagawa [13], and V. Boekelheide [14]. It is to be expected that such comparisons will shed light on many subtle aspects of aromaticity that are still the subject of discussion and controversy.

Summarized by the author

Literature

- 1 E. Vogel: *Chimia* 22 (1968) 21.
- 2 S. Masamune: *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 272.
- 3 E. Vogel: *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 355.
- 4 E. Vogel and H. Brocker: unpublished results.
- 5 E. Vogel and H. Reel: *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4388.
- 6 E. Vogel and A. Alscher: unpublished results.
- 7 A. Gavezzotti and M. Simonetta: *Helv. chim. Acta* 59 (1976) 2984.
- 8 E. Vogel, J. Sombroek and W. Wagemann: *Angew. Chem.* 87 (1975) 591.
- 9 W. Wagemann, M. Iyoda, H. M. Deger, J. Sombroek and E. Vogel: *Angew. Chem.* (in press).
- 10 M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwamborn, E. Devrout and E. Vogel: *Angew. Chem.* 90 (1978) 894.
- 11 S. Ito, H. Ohtani, S. Narita and H. Honma: *Tetrahedron Lett.* 1972, 2223.
- 12 F. Sondheimer: *Chimia* 28 (1974) 163.
- 13 M. Nakagawa: *Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 885.
- 14 T. Otsubo, R. Gray and V. Boekelheide: *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2449.

Praxis, Technik

A Simulation Approach for the Design of Multicomponent Batch Distillation



L. M. Rose *

Eidg. Technische Hochschule,
Zürich

1. Introduction

Batch distillation is characterised by being difficult to design. Compositions are not steady, it is therefore not clear what reflux ratio and number of plates to select. Receivers are filled consecutively, and one has to determine the times at which receiver changes are made. Temperature levels and the boiler heat transfer area also change throughout the distillation.

Design methods in common use are based on the Smoker equation or isolated evaluations with a *McCabe-Thiele* diagram, [1], and considerable work has been done optimising reflux ratio profiles for existing equipment [2]. Work is also reported on the simulation of the progress of a batch distillation by the integration of single fractions [4,5] and complete separations [6]. However, there appears to be no accepted method for the design of a batch distillation system as a total system suitable for routine use in a design office. Such a design method is described in this paper.

A complete batch distillation design method should be concerned with the size of the tower (number of plates and diameter), size of boiler (volume and heat exchange area), condenser size (area), control system, and also with the specification of all operating conditions throughout the distillation. The design should satisfy a requested output—either hours per stated batch size, or tons per week.

This proposed design method is based on computer simulation of the total distillation equipment. The designer must propose a column, boiler and condenser, define the composition and size of the initial charge, and the computer model then simulates the distillation

and integrates with time to determine the total time required for the distillation. The boil-up rate throughout this simulation is constrained to be within the maximum capacity of the column, boiler or condenser, whichever is smallest. During the simulation the total operation of the system is tabulated—flows, concentrations and loadings on the individual items of equipment. This gives the designer a very good understanding of the system and, in this way, after a number of trial and runs, the sizes of equipment items can be chosen to be in balance with each other.

Particularly for batch distillation the control system should be an integral part of the total equipment design. The control system determines the reflux ratios, temperature and pressure and hence boil-up rates, and these determine the time of the distillation and hence the equipment size.

A simulation is a particularly useful vehicle for investigating the operating policy. Whether there should be a middle cut that is taken off at a low reflux ratio, and how big this cut should be are problems that can easily be investigated by a series of simulation runs.

In the model, it is a simple matter to include the control loop, or set of control loops, and since the simulation is an integration with respect to time, the inclusion of the control effects introduces no significant complication into the model.

Most batch distillations are multi-component and should therefore be treated at least as something more than binary systems to determine their behaviour. This requires that the simulation model of the tower itself should take the form of a multicomponent distillation calculation. This has the further advantage over analytical methods that non-ideal systems can be handled by including VLE data—in this case *Wilson* Equations—within the plate-to-plate calculation.

2. Simulation model

The heart of the simulation model is a multi-component plate-to-plate calculation of the distillation column. Given an entering vapour composition and rate, and an estimate of the bottom liquid outflow composition, the plate-to-plate calculation determined the composition profile in the column and finally obtains the top vapour composition. The vapour-liquid equilibrium is determined by the *Wilson* Equation and the plate temperatures have to be determined by iterations in a bubblepoint subroutine. Constant molal overflow is

* PD Dr. L. M. Rose, Department of Chemical Engineering, Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8092 Zürich

assumed, and liquid hold-up in the column is assumed to be negligible.

Multicomponent plate-to-plate calculations can only be solved by iteration, and in this case the iterations are done to obtain a mass balance over the column, altering the estimated column bottom outlet liquid composition until a material balance is obtained.

The total simulation model is shown in Fig. 1. It begins, after initiating and reading data input, by calculating the vapour composition and temperature leaving the boiler by calling the VLE subroutine. It then calculates the vapour flow by evaluating the performance of the heat exchanger (which can be a jacketed kettle with a partially covered area) to obtain the quantity vapourised.

This vapour flow is then used in the column calculation which is iterated to convergence.

Following this, the condenser loading and column loading are obtained from corresponding model subroutine, and the product specification is then investigated.

The equipment is assumed to operate under these conditions a steady-state for a small time step. The new bottom kettle contents resulting from the product removed during this time step are calculated, which provides the starting point for the next time step.

Constraints, operating procedures and control loops were very easily included in such a framework. Since the model worked in small time steps, there was no need to have further iteration control loops to prevent equipment overloading, or to obtain material within specification. The simulation progresses stepwise in time and at *each new time step*, control actions were taken in such a direction as to reduce the violated constraints. This is a mixture of concepts, since the normal control simulation model has very much smaller time constants than the model to simulate the complete distillation cycle. The calculation is not attempting to

simulate the control dynamics, it is only using the same principle as a numerical method to avoid excessive iteration. This comparison with control however, is very close, and the algorithms successfully used were modified forms of the normal PI algorithm used in DDC.

A number of control schemes were investigated, since the work was begun originally to compare alternative control schemes. Out of this study one control scheme was recommended as a good, generally applicable and easily applied and this is summarized in Table 1 [3].

Fig. 1 shows how these control loops were introduced into the simulation model.

2. Numerical techniques applied in the model

The main problem with such a model is clearly the computation time. To nest a multicomponent distillation calculation within an integration can clearly involve enormous computation loads. Secondly is the need for a robust distillation calculation, since the concentration and reflux ratio changes during a distillation cycle demand considerable flexibility from the distillation algorithm.

This distillation calculation problem was overcome by employing the following argument: Batch distillations are generally done to separate fairly pure components out of multicomponent mixtures. There is usually one component with a high concentration at the head of the column (the light key), being separated from a lower concentration heavier component (the heavy key). There may be a component lighter than the light key remaining from the last fraction. This will be in very low concentration, and it is inconsequential, since at the end of the fraction it will all be in the top fraction anyway. There may be components heavier than the heavy key, but these will be present at the top of the column in very small amounts. Fig. 2 shows the top concentrations against time for a number of components.

Table 1: Control Strategy Adopted in Simulation Models

If product were out of specification *	→ increase reflux ratio.
If reflux ratio greater than a given maximum value *	→ collect next fraction (i. e. re-initialise for next fraction with new specification, new reflux and zero product collected)
If column > 90 % loaded **	→ reduce steam temperature in kettle jacket.
If column < 90 % loaded **	→ increase steam temperature in kettle jacket.
If column < 90 % loaded and steam temperature maximum	→ decrease column pressure.

* This applies to a product fraction. For intermediate fractions the reflux ratio remains constant and the fraction ends when the required concentration of lights in the boiler has been achieved.

** If the condenser is more loaded than the column, then the condenser loading, not the column loading, is used in this control loop.

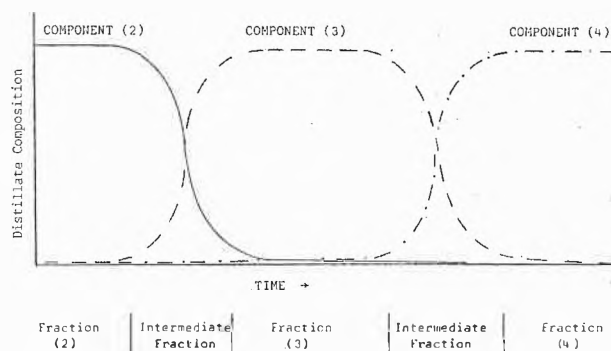
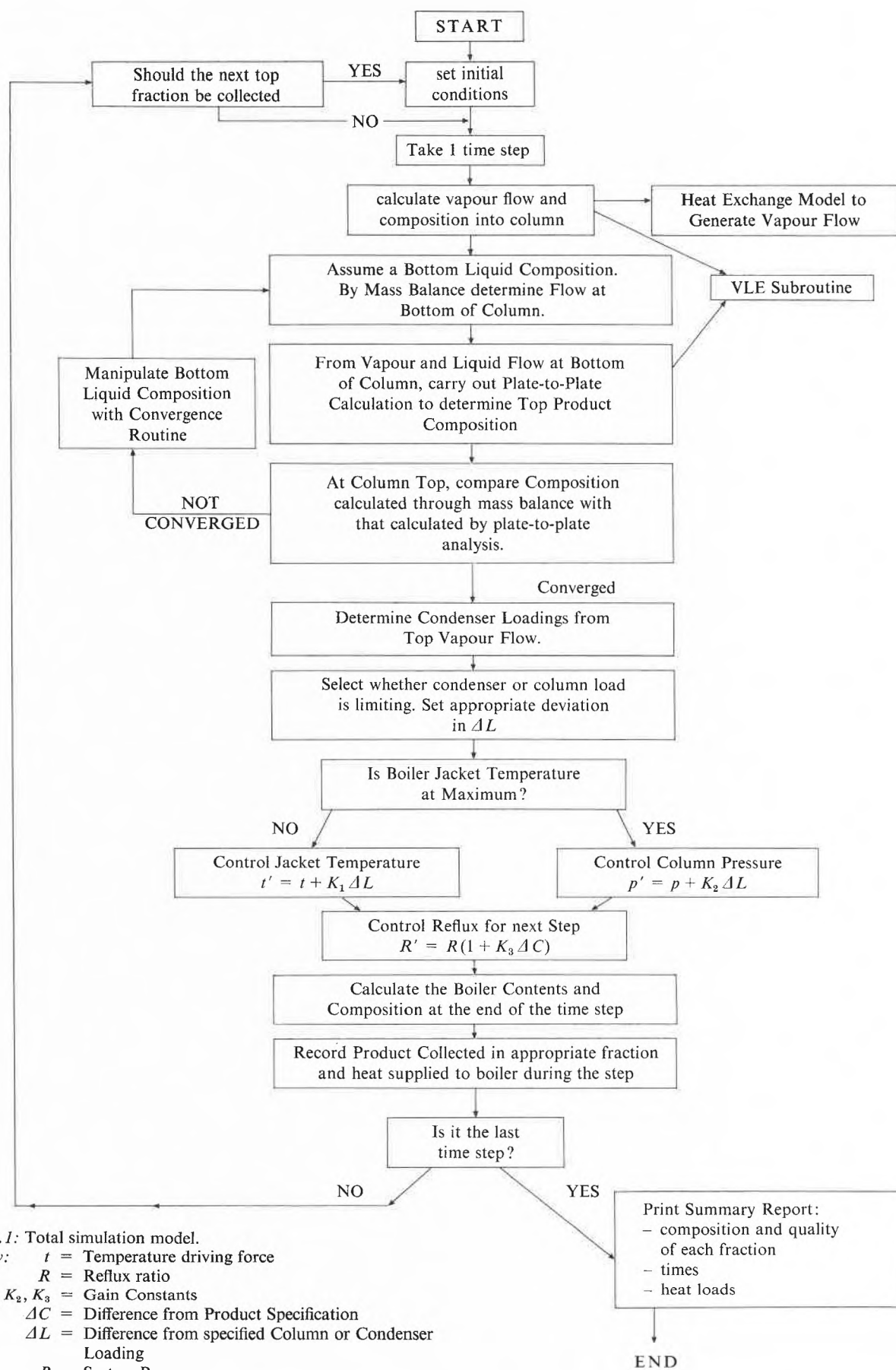


Fig. 2: The progress of a multicomponent batch distillation.

Fig. 2 shows that the separations at the top of the column are basically binary: Between components 2 and 3 for Fraction 2, and between 3 and 4 for Fraction 3 and so on. The other components are present in the



boiler and will therefore modify vapour and liquid compositions at the bottom of the column, but they will not be present in significant amounts at the top of the column.

It is therefore adequate to assume that all the components heavier than the heavy key are zero at the column top. This enables these components in the bottom outlet liquid stream to be calculated explicitly from a material balance without the need for iteration. There is therefore only one unknown to solve by iteration of the plate-to-plate calculation.

Besides reducing the magnitude of the convergence problem by having only 1 unknown, it also enables the bi-section method to be applied. This has the two advantages of being very stable, and not requiring a numerical result, only an indication 'too high', or 'too low' to enable the iteration to proceed. The disadvantage of bi-section is that it can never be fast, and in this application it always took 9 iterations to converge.

The combination of treating the system as a ternary in the column, plus bi-section convergence, plus the careful selection of convergence criteria for the bubble point and mass balance iteration gave a procedure adequate for inclusion in an integration.

The integration also needed to be relatively efficient and stable. Since the progression of the distillation has a definite form of relative stability and then instability (see Fig. 2), a modified Euler method was developed to take advantage of this pattern. The integration time step was recalculated at each integration step as the time required to remove 10% of the remaining light key. A second feature of the integration was the two time constants; one for control and the second for the progress of the distillation. This was represented by taking one tenth of the normal step size if the controlled variables deviated from the set points by a pre-set amount.

The three control algorithms required constants K_1 , K_2 and K_3 (see Fig. 1) to be supplied. K_1 and K_2 could be adequately found by trial and error, but K_3 presented a difficulty because the reflux ratio varied over such a wide range (0.5 to 20) during any simulation that no single value of the gain for the control loop was adequate over the whole range.

This constant was therefore updated automatically if convergence was found to be slow or unstable. This was achieved by introducing a proportion of the sensitivity of concentration change to reflux ratio $\left(\frac{\partial \Delta c}{\partial R}\right)$ into the gain. This sensitivity being available from earlier iterations.

$$K_3 = 0.8 K_3 + \frac{0.2}{R} \frac{\partial R}{\partial \Delta c}$$

These treatments of distillation, integration and control resulted in a model which gave simulation times short

enough for it to be used economically for batch distillation design.

Table 2 summarizes the input data required by the program, Table 3 shows a section of the output obtained during the simulation and Table 4 shows a typical summary of a complete batch. Fig. 3 shows plots of controlled and controlling variables during the simulation of one fraction.

3. The application of the model to design

This technique has been used for the design of a batch distillation column for the separation of a water/methanol/N,N-Dimethyl Formamide mixture into its constituent parts and also used for separation of binary, ternary and quaternary hydrocarbon systems. The design method consists of proposing a complete system, and then simulating the operation of this system. The results are conveniently summarized by distillation times and total heat requirements. The important design questions that can be answered are the boiler size and area, the column diameter, the number of plates, the condenser area and the operating pressure necessary to produce a well-matched distillation system that can carry out a specified separation in the allowed batch time.

Table 2: Input data required by 'batch' program

<i>Component Data</i>	Mol Weight
	Liquid Density
<i>Equipment Data</i>	Liquid Enthalpy
	Vapour Enthalpy
	Saturated vapour pressure (Antoine constants)
	VLE equilibrium data (Wilson coefficients)
	<i>Boiler</i>
<i>Operating Data</i>	– type (vertical, horizontal, jacketed)
	– installed internal heat transfer area
	– effective OHTC
	– length and diameter
	– heating medium max. temperature
	<i>Condenser</i>
	– heat exchange area
	– coolant in—temperature available
	– coolant out—temperature permissible
	– effective OHTC
<i>Column</i>	– diameter, height
	– packing type and effective HETP
	– max. operating pressure
	<i>Operating Data</i>
<i>Example</i>	Initial and final reflux ratio for each fraction
	Product specifications
	Quantity of charge and its composition.

Example

A plant is required to handle 5 m³ of a Benzene/Hexane/Oil Mixture (mf 0.5, 0.3, 0.2) with a batch time of 11 hours.

Specifications are:

0.95 mf Benzene in 1st product

0.95 mf Hexane in 2nd product

Table 3: Section of simulation output

Time	Reflux	Pressure	Jacket Temperature	Distillate* Boiler Composition	Boiler Temperature	Boiler Content	Boiler Composition (LK) XB	Liquid Flow	Vapour Flow	Flood**
0.0000	1.0000	1.0160	414.0665	.8649	364.0665	42.7579	.5000	21.2764	42.5527	1.5377
0.0116	1.6475	1.0160	378.7002	.9246	364.1276	42.5107	.4979	7.6946	12.3651	0.4424
0.0606	2.0459	1.0160	368.1726	.9383	364.1913	42.2818	.4956	12.4898	18.5948	.6635
0.0972	2.2987	1.0160	392.0124	.9490	364.2556	42.0585	.4932	16.3118	23.4081	.8338
0.1280	2.3236	1.0160	394.1187	.9471	364.3206	41.8399	.4908	17.5142	25.0516	.8929
0.1568	2.3701	1.0160	394.4204	.9601	364.3856	41.6231	.4885	17.7038	25.1735	.8958
0.4403	2.1821	1.0160	395.2572	.9324	365.0811	39.5055	.4632	16.8399	24.5571	.8811
0.6946	2.4135	1.0160	396.5941	.9356	365.7827	37.5430	.4387	17.2649	24.4183	.8786
0.9406	2.6288	1.0160	398.0413	.9428	366.4976	35.7828	.4142	17.6872	24.4155	.8808
1.1743	2.7533	1.0160	399.4406	.9415	367.2226	34.2107	.3899	17.8998	24.4011	.8839
1.3922	2.9060	1.0160	400.7449	.9388	367.9517	32.7938	.3661	18.1264	24.3640	.8865
1.5973	3.1131	1.0160	401.9648	.9327	368.6811	31.5150	.3428	18.3866	24.2928	.8883

* 0.95 specified as product distillate composition.

** 0.90 specified as fraction flooding in column.

Table 4: Summary of the simulation of a complete batch

Fraction Number	Cumulative Time (hrs.)	Fraction Time (hrs.)	Quantity (Kmoles)	Mean X_1	Concentration X_2	X_3	Cumulative Heat Total Heat (KJ)
1 product	4.816	4.816	20.772	.9407	.0593	.0000	.413E + 07
2 Inter.	6.444	1.628	5.694	.2946	.7051	.0003	.547E + 07
3 product	7.631	1.187	7.191	.0224	.9451	.0324	.639E + 07
4 Inter.	7.661	.029	.177	0.0000	.4443	.5557	.642E + 07
Boiler			8.925	0.0000	.0791	.9209	

The oil should contain less than 0.10 mf Hexane, and intermediate fractions must be recycled.

The first simulation run took equipment dimensions from a previous problem simply to obtain a first appreciation of this problem:

Boiler 2.4 m $\times$ 0.8 m horizontal with external jacket

Condenser 6.0 m² exchange area

Column 0.5 m $\times$ 6.0 m high—6 plates

Steam Temperature 130°C

By studying the output of the simulation it was evident that the steam temperature was too low, the condenser and boiler were too small, and there were not enough plates (25% of the material had to be recycled as intermediate fractions).

A second simulation with equipment defined as:

Boiler 1.75 m $\varnothing$ $\times$ 2.5 m

Condenser 8.0 m²

Column 0.5 m $\varnothing$ $\times$ 8 m high—8 plates

Steam Temperature 150°C

resulted in an operable design, with a cycle time of 8.6 hrs. 10% recycled and a heat consumption/cycle of 6.7 mm KJ.

Although this is an operable design, it is the duty of the designer to propose a system that operates at "more or less" the optimum point. The more significant de-

sign variables should therefore be investigated and chosen somewhat more carefully.

From studying the simulation results, the more significant design variables appeared to be:

- (1) Number of plates.
- (2) Heat transfer area in boiler.
- (3) Maximum allowed reflux ratio at end of the first fraction before switching to the first intermediate fraction.
- (4) The reflux ratio of the first intermediate fraction.

A further 4 computer runs were made (a further 12 simulations) in order to determine the sensitivity of the system to the 4 variables. Theoretically the response for this sensitivity should be Discounted Total Costs. However, for batch equipment design this represents an unrealistic engineering effort. A good designer would be content to make a judgement based on his compromise between total heat/batch and batch time. The sensitivity of both these to the 4 variables mentioned above is shown on Fig. 4. This figure also shows the base point about which the sensitivity was carried out, and a subjectively judged better operating point.

The 6th computer run at this point can be summarised as follows:

Boiler 1.75 m $\varnothing$ $\times$ 2.5 m (4.0 m² additional coil area)

Condenser 8.0 m²

Column 0.5 m $\varnothing$ $\times$ 10 m high—10 plates

Batch time 6.5 hours

Heat required/batch 5.6 mm KJ.

Since there is 11 hours available for a batch, the whole equipment can be linearly scaled down:

Final design

Boiler 1.75 m $\varnothing$ $\times$ 2.75 m, (2.0 m² additional coil area)

Condenser 5.0 m²

Column 0.4 m $\varnothing$ $\times$ 10 m high—10 plates

Batch time 10.5 hours

Heat required/batch 5.6 mm KJ.

The total computer time for this example was 300 CPU seconds; it has required 7 computer runs in which a total of 14 simulations were carried out. This single sensitivity analysis achieved a 15% energy saving and a 23% increase in throughput. It would have been possible to go further—carry out a further sensitivity analysis or look at some of the other design variables, or introduce costs to properly balance capital and running costs—but from the shape of the sensitivity curves there is likely to be less than 5% savings in a further effort. It is likely that for *small* batch equipment this single sensitivity study is adequate to achieve a design.

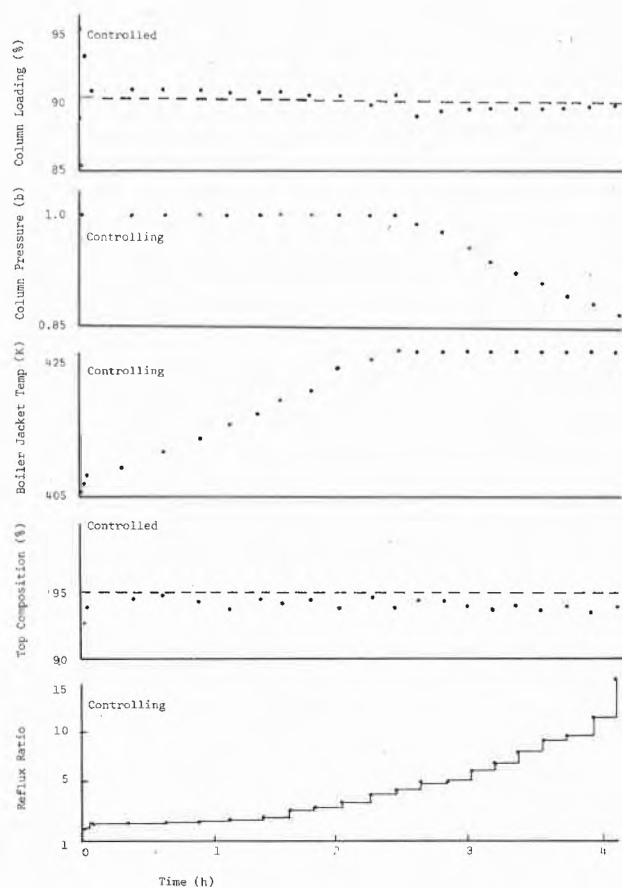


Fig. 3: Plots of Controlled and Controlling Variables during a Distillation.

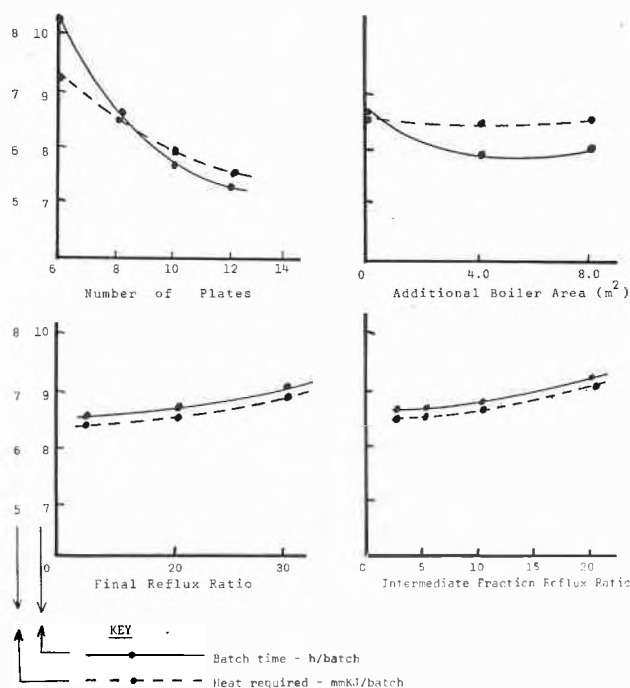


Fig. 4: Sensitivity of batch time and heat required to 4 Design variables.

4. Program availability

Further information regarding the computer program can be obtained from the author.

5. Conclusions

Simulation of a complete batch distillation, through every product fraction, and including simulation of the control system provides a method of properly designing batch distillation equipment.

The method has been demonstrated for up to quaternary systems, with non-idealities being expressed by the *Wilson* equation, without incurring excessive computer costs.

Abstract

A method of designing multicomponent non-ideal batch distillation equipment is presented, which is based upon computer simulation of proposed designs. The simulation extends over the whole distillation cycle and involves the boiler, condenser and control system. The selection of the size of the various items is made by the designer, after he has simulated a sufficient number of alternative proposals.

The computer time required for a design is not excessive, and the simulation model is available as a general purpose engineering design computer program.

Acknowledgements

The program development work carried out by *M. Morari*, *W. Bäckert* and *P. Knaus*, and consultation with *P.J. Schwyn* and *F.W. Evans* of Sandoz AG is gratefully acknowledged.

References

- 1 *Perry, J. H.*: Chemical Engineers' Handbook, 5th Edition 13-51, McGraw Hill Co., New York 1973.

- 2 Mayur, D. N. and Jackson, R.: Chem. Engineering Journal 2 (1971) 150.
- 3 Morari, M.: Diplomarbeit Nr. 3668, Technisch-Chemisches Labor, ETH Zürich 1974.
- 4 Distefano, G. P.: A. I. Ch. E. J. 14, (1968) 190.
- 5 Robinson E. R. and Goldman, M. R.: Brit. Chem. Eng. 14 (1969) 809.
- 6 Slavickova, A., Hlavacek, V. and Kubicek, M.: EFCE Symposium 'Computers in the Design and Erection of Chemical Plant', Karlovy Vary 1975.

Die Nobelpreisträger der Schweiz



A. Dées de Sterio *

In der 79jährigen Geschichte des Nobelpreises steht die Schweiz, in Verhältnis gesetzt zu ihrer Bevölkerungszahl, mit bisher 20 Auszeichnungen an Gelehrte und Institutionen an erster Stelle in der Welt. Neun Laureaten der Chemie und Medizin, zwei Literaturpreisträger (*Spitteler* und *Hesse*) sowie neun Friedenspreise (der erste an *Henri Dunant*) wurden in die Eidgenossenschaft bis heute gegeben. Um die leider sehr vergessliche Gegenwart auf diese Geistesheroen aufmerksam zu machen, habe ich der Bitte der Redaktion, in einer Serie die schweizerischen Preisträger dieser in der Welt höchsten Auszeichnung der jungen Generation in Erinnerung zu bringen, gern entsprochen.

Chronologisch in der Reihenfolge werden in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift Schwergewicht und Ausführlichkeit natürlich auf den Biographien der Laureaten der drei naturwissenschaftlichen Disziplinen Chemie, Physik, Medizin liegen. Ihnen werden dann die Träger des Literatur- und Friedenspreises folgen.



Theodor Kocher

Bereits im neunten Jahr des Bestehens des höchsten wissenschaftlichen Preises der Welt, 1909, verlieh das

Karolinska Institut in Stockholm im Namen der Nobelstiftung den Preis für Physiologie und Medizin an Dr. med. *Theodor Otto Kocher*, Professor der Chirurgie an der Universität Bern. Der Ur-Berner Laureat, Sohn eines Obergeringens, wurde 1841 geboren, wirkte lebenslang in seiner Heimatstadt und starb auch dort 1917 mit 76 Jahren. Seine grundlegenden und heute noch gültigen Arbeiten über Physiologie, Pathologie und Chirurgie der Schilddrüse waren der direkte Anlass für die hohe Auszeichnung, mit der auch seine früheren Entdeckungen und aufsehenerregenden Veröffentlichungen geehrt wurden. Übrigens ganz im Sinne *Alfred Nobels*, der seine Preise als Würdigung eines Lebenswerkes verstanden wissen wollte.

Der junge Studiosus wuchs, nach eigener Aussage, in «bester familiärer Atmosphäre» auf. Einer frühen Neigung folgend, begann er das Studium der Medizin, und zwar unter dem weit bekannten Chirurgen *Theodor Billroth* (von 1860 bis 1867 Ordinarius in Zürich) und Prof. *Langenbeck*. Kocher promovierte nach knapp sechs Jahren Studium 1865 und wurde am 16. März 1872 (noch nicht 31jährig) Ordinarius der Chirurgie in Bern. Angeregt durch seinen grossen Lehrmeister, hatte er sich bereits während der Assistenzzeit mit bisher wenig erforschten Fragen des Blutes und der Funktion der Drüsen befasst.

Theodor Kocher war ein Prototyp des in unserer Zeit kaum noch vorhandenen allround-Wissenschaftlers: Praktiker und Forscher in einer Person, Operateur und behandelnder Arzt mit täglicher Konfrontation der gemeinen Verwundbarkeit menschlicher Glieder und des Organismus, kein sturer Spezialist, sondern genialer Sucher von Zusammenhängen zwischen chirurgischen Eingriffen, operativen Möglichkeiten und Heilmethoden sich aus der Physis ergebender Erkenntnisse. Seine – oft nächtlich – ausgearbeiteten Vorlesungen als Grundlage zu Veröffentlichungen (wie z. B. «Neue Reduktionsmethoden für Schulterluxationen») aus der täglichen Praxis gehörten genau so zu seinem Interessenfeld in der Forschung wie die antiseptische Wundbehandlung, die chirurgischen Infektionskrankheiten oder die Sprengwirkung von Geschossen im menschlichen Körper und Schusswunden überhaupt. Knochenkrankungen, Brüche, Erkrankungen der Wirbelsäule und des Rückenmarks, Operationen der Gallenwege oder der Sexualorgane sind alles Themen seiner Veröffentlichungen. Die Studie «Radikalbehandlung des Krebses» zeugt von den damals erkannten Zusammenhängen zwischen Gemeinkrankheiten und dieser tödli-

* Alexander Dées de Sterio, Konrad-Glatt-Strasse 17, D-6230 Frankfurt am Main-Höchst

chen. heute noch nicht geklärten Geissel der Menschheit.

Die Universalität des Chirurgen Kocher wurde von der medizinischen Welt erkannt wie anerkannt, und sie machte den stillen Berner Gelehrten berühmt, als er seine Untersuchungsergebnisse der Erkrankung der Schilddrüse mitteilte. Kochers Verdienst ist die Entdeckung der *Cachexia strumipriva* (Allgemeiner Kräfteverfall) in Zusammenhang mit Schilddrüsenerkrankungen. In mühseliger Forschung klärte er die komplizierten Reaktionen bei der gesunden und kranken Schilddrüse auf. Er begnügte sich nicht damit und untersuchte dann die cretinoiden Zustände als Folgeerscheinungen, arbeitete weiter auf den Spuren *Karl von Basedow* (1799 bis 1854), der, nach den Ursachen des Kropfes forschend, die nach ihm genannte (Basedowsche) Krankheit als Schilddrüsenabnormität erkannt hatte. Viel Untersuchungszeit schenkte Kocher der möglichen Heilung der Jodbasedow, und die gewonnenen Erkenntnisse bildeten einen Teil seiner Hauptarbeit, die ihm den Nobelpreis «für seine Arbeiten über Physiologie, Pathologie und Chirurgie der Schilddrüse» einbrachte.

Chirurgen wird oftmals nachgesagt, sie griffen gern und schnell zum Messer; der glänzende Operateur zeichnet sich aber durch das Gegenteil aus – wie Kocher. In seinem in Stockholm gehaltenen Vortrag «über Krankheitserscheinungen bei Schilddrüsenerkrankungen geringen Grades» ging er präzise auf alle einschlägigen Fragen ein, insbesondere auf die, wie späte oder unnötige Operationen vermieden werden, wie Früherkenntnis durch konservative Behandlung oder Frühoperation vollen Erfolg bringen kann. Bezeichnend daraus ist ein Satz: «Es werden ja selbst operationsfreudige Ärzte nicht daran denken, jede Schilddrüsenanschwellung in der Pubertätsentwicklung, in der Schwangerschaft operativ anzugreifen.» Hätte er die heutige Blütezeit der Chemotherapie noch miterlebt, wäre ihm, dem an der Chemie sehr Interessierten, noch die Genugtuung zuteil geworden, dass seine Einstellung die richtige war.



Alfred Werner

Der erste Schweizer Chemiker, dem die hohe wissenschaftliche Auszeichnung zuteil wurde, war *Alfred Werner*. Im benachbarten Mülhausen/Elsass am 12. De-

zember 1866 geboren, starb er schon mit 53 Jahren am 15. November 1919 in Zürich. Es war ein grosser Verlust für seine Wahlheimat und «seine» Universität Zürich, die ihn 1893, kaum 27jährig, als a. o. Professor zu Vorlesungen über organische Chemie verpflichtet hatte. 1895 war der aus Liebe zur Stadt und ihren Bürgern zum «Urzürcher» gewordene bereits ordentlicher Professor.

Die Schule absolvierte er bis zur Matura in Mülhausen; während seiner Militärzeit in Karlsruhe hörte er Vorlesungen an der dortigen Technischen Hochschule. Dann zog ihn der Ruhm der ETH Zürich an die Limmat, wo er nach dem Studium in der chemischen Abteilung (1886 bis 1889) sein Diplom als technischer Chemiker erhielt und anschliessend als Assistent für präparative Arbeiten eingestellt wurde. Seiner Doktorarbeit «Über die räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen» folgte 1892 die Habilitation mit einer theoretischen und einer experimentellen Arbeit: «Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz» sowie «Über Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxaminsäure». Sie trugen ihm letztendlich die frühe Professur ein.

Den Nobelpreis für Chemie erhielt Alfred Werner 1913 «auf Grund seiner Arbeiten über die Bindungsverhältnisse der Atome im Molekül, wodurch er ältere Forschungsgebiete geklärt und neue erschlossen hat, besonders im Bereich der anorganischen Chemie».

Dr. *George B. Kauffman*, Professor of Chemistry am California State College, Fresno, hat seinem biographischen Werk «Alfred Werner – Founder of Coordination Chemistry» (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1966) das faximierte handschriftliche Motto Werners vorangesetzt: «Die Chemie muss zur Astronomie der Molekularwelt werden» (1905).

Das Lebenswerk des Gelehrten ist in der chemischen Literatur in zwei Sammelbegriffen erfasst: Komplexchemie und reine Koordinationslehre, niedergelegt im «Lehrbuch der Stereochemie» und in «Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie» (1. Auflage 1905, 3. Auflage 1915). In Stichworten: Begründung der Stereochemie der Stickstoffverbindungen; Aufstellung der Koordinationslehre mit den Begriffen der Koordinatenanzahl, der Nebervalenz und der direkten und indirekten Bindung, ferner die aus dieser Lehre entwickelte Systematik der anorganischen Verbindungen (Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen); Vertiefung der Kenntnisse der anorganischen Isomerie-Erscheinungen; Koordinatenpolymerie; Koordinaten-Isomerie; Ionisationsmetamerie; koordinative Stellungsisomerie; Begründung der Stereochemie der Metallverbindungen, gefunden an Kobalt, Chrom, Platin, Eisen und Rhodium; die Gründung der Konstitutionslehre der Hydrate; Neufassung des Begriffs der Hydrolyse, der Basen und der Säuren; Konstitutionslehre der mehrkernigen komplexen Verbindungen und manches mehr, das für die Chemieforschung grundle-

gender Richtungsweiser wurde und neue Perspektiven eröffnete.

Professor *Nordström*, Präsident der schwedischen Akademie der Wissenschaften, bezeichnete in seiner Laudatio Alfred Werner als Reformator der chemischen Theorie. Sie hätte vor einer «geschlossenen Tür» gestanden, seit der Begründer der Stereochemie und erste Nobelpreisträger der Chemie (1901), *Henricus van t'Hoff*, seine Theorie vom symmetrischen Kohlenstoffatom aufgestellt hatte. Werner gelang ihre Einführung in die anorganische Chemie.

Dem viel zu früh verstorbenen Laureaten, auf dessen Lehrstuhl sein Schüler, Professor Paul Karrer (Nobelpreisträger von 1937), folgte, gebührt das Verdienst, die Forschung auf neue Wege geleitet zu haben. Sein Nobelvortrag «Über die Constitution und Configuration von Verbindungen höherer Ordnung» ist eine klassische Dokumentation seiner Lebensarbeit. Ohne Werners Theorien wäre die moderne Chemie überhaupt nicht zu verstehen.



Paul Karrer

Es ist nicht ungewöhnlich in Kunst und Wissenschaft, dass grosse Meister später ebenso berühmte werdende Schüler an-, er- und nachziehen. Ein solcher Fall war *Paul Karrer*, als Sohn Schweizer Eltern in Moskau am 21. April 1889 geboren: Er war Schüler, Doktorand und direkter Nachfolger von *Alfred Werner*, dem ersten Chemie-Nobelpreisträger der Schweiz. Nach Rückkehr seiner Eltern aus Russland in die Heimat (1892), verlebte er seine Jugend im Kanton Aargau und erlangte die Matura am Gymnasium in Aarau. Der Ruhm Alfred Werners zog ihn nach Zürich; bei ihm absolvierte er das Studium als Diplom-Chemiker, promovierte mit einer Arbeit aus dessen gerade vorgenommenem Gebiet über die Nitrosopentaminkobaltsalze und wurde sein Vorlesungsassistent. Im Forschungsbereich widmete sich Karrer u. a. den Arsenverbindungen, die den jungen Wissenschaftler zur Biochemie und zu *Paul Ehrlich* (Nobelpreis für Medizin und Physiologie von 1908) führten. Sechs Jahre lang war er sein Mitarbeiter in Frankfurt am Main; zahlreiche Abhandlungen – auch über die Salvarsanmetall-Kobaltsalze – tragen seinen Namen. Sie lieferten unentbehrliche Grundlagen zu dem von Ehrlich und dem Japaner *Hata* entdeckten Syphilis-Heilmittel «Salvarsan». 1918

holte den erst 29jährigen «seine Universität» als Professor der organischen Chemie wieder nach Zürich, sicher nicht ohne Zutun von Alfred Werner. Aber sein Lehrmeister, Förderer und väterliche Freund verstarb – viel zu früh – bereits ein Jahr später; Karrer wurde sein direkter Nachfolger und war bis zu seinem Tode am 18. Juni 1971 auch Direktor des Chemischen Instituts der Universität Zürich. Den Nobelpreis für Chemie erhielt er 1937 (zusammen mit Professor Sir *Walter Norman Haworth*, Universität Birmingham) «für seine Forschungen über die Carotinoide und Flavine sowie über die Vitamine A und B₂».

Karrers Lebenswerk ist überaus weitgefächert. Als Forscher und Lehrer gleichermassen erzielte er eine Breitenwirkung, die nur wenigen in der Welt gelang. Er war kein Elfenbeinturm-Gelehrter, dessen Arbeiten lediglich in Fachkreisen bekannt waren. Zu verdanken ist das seinem überdurchschnittlichen psychologischen Talent. Der tief in die Biochemie eingedrungene Wissenschaftler verstand es, Lehrstoff und eigene Forschungsergebnisse mit solcher Intensität den Studenten nahezubringen, dass ihn – auf Drängen der Studiosi – sein nahezu legendärer Vorlesungsruhm automatisch zur Niederschrift seines «Lehrbuches der Chemie» führte, ja führen musste. Denn seine Vorlesungstexte, von der wissbegierigen und tüchtigen Studentengeneration (mit mehr oder weniger Genauigkeit) fleissig mitgeschrieben, zirkulierten gegen Entgelt nicht nur in der Zürcher Alma Mater, sondern in Europas Universitäten schlechthin. Das Buch war die Sensation des Chemielehrbetriebes; in unzähligen Auflagen und Übersetzungen ist die «Karrer-Bibel» noch heute ein Standardwerk. Der französische Biograph Dr. *J.-F. Beer* schreibt in seinem Buch «Les Prix Nobel», 99 Prozent aller Chemiestudenten der Universitäten der Welt liefen mit dieser «Bibel» unter dem Arm umher; und der Verfasser dieser Kurzbiographie erlebte während der Lindauer Nobelpreisträger-Tagungen das fast ungläubige Erstaunen des studentischen Auditoriums darüber, dass der bescheidene Professor mit dem ausweisenden Namensschild am Revers der «grosse Karrer» sei.

Ein ebenso breites Wirkungsfeld zeichnet sich in seinen Forschungsarbeiten ab. Zunächst widmete er sich dem Gebiet der Zucker und Polysaccharide, wobei die enzymatische Spaltbarkeit des Chitins, Lichnins und der Cellulose gefunden wurde. 1925 erschien darüber die Monographie «Polymere Kohlehydrate». Viele andere Arbeiten folgten, die meisten in «Helvetica Chimica Acta», über Glukoside, Lezithine, Gerbstoffe, Eiweissaminosäuren und ihre Konfigurationen. Die Vielseitigkeit seiner Forschungsinteressen führte ihn 1926 auf das Gebiet der Pflanzenfarbstoffe; die hier gemachten Entdeckungen (Anthocyane als Gemisch erkannt, neue entdeckt, die Konstitution ungenügend erforschter geklärt) waren die Grundlage für die spätere Synthese. Bezeichnend für den Gelehrten war seine Arbeitsme-

thode, ganze Gruppen als Forschungsziel zu wählen. Fast automatisch kam er so zur Aufklärung der wenig bekannten Carotinoide. Synthesen wurden erarbeitet und neue entdeckt (z.B. aus Purpurbakterien). Auf *Steenbocks* und *von Eulers* Spuren gelang Karrer die Isolierung des Vitamins A und die Entdeckung seiner konstitutionellen Beziehung zum Carotin. Seine Untersuchungen über Vitamin C und B₂ führten zu zahlreichen Synthesen, ähnlich denen der Flavingruppe.

Eine letzte Phase seiner methodischen Arbeiten erfasste die wasserstoffübertragende Wirkungsgruppe der Codehydrasen. Sein Nobel-Vortrag über «Carotinoide, Flavine und Vitamin A und B₂» veranlasste Prof. *Palmer* in seiner Stockholmer Laudatio festzustellen, dass der Höhepunkt in der Erforschung der Carotinoide durch Karrer die Herstellung des Vitamin A in Reinform durch Aufklärung seiner chemischen Struktur war. Karrer isolierte es in der Dorschleber. Palmer betonte zum Schluss die grosse Bedeutung der Entdeckung für die Medizin: Karrer habe «beträchtlich zum Wohl der Menschheit beigetragen und damit die Absichten Nobels erfüllt».



Leopold Ružička

Wenn man den lateinischen Spruch *nomen est omen* mit Recht anwenden kann, dann auf den am 13. September 1887 in der frühmittelalterlichen ungarischen Grenz- und kroatischen Kleinstadt Vukovar geborenen Professor der Eidgenössischen Technischen Hochschule von Zürich, *Leopold Ružička*. Sein Name lautet in der Übersetzung «Röschen», und vom Verfasser darauf angesprochen, erklärte er verschmitzt lächelnd, dass die schönste Blume der Welt auch dornenlose Sorten habe – er sei so eine. Zu seinem blumigen Namen haben auch seine ersten Arbeiten als Assistent unter *Hermann Staudinger* Beziehung, in denen er sich mit der Isolierung und Konstitutionsaufklärung der physiologisch wirksamen Bestandteile der Blüten von Chrysanthemen befasste.

Ružička hatte unter Hermann Staudinger, Professor an der Technischen Hochschule in Karlsruhe, Chemie studiert, und er blieb bis 1916 als Assistent bei seinem nur sechs Jahre älteren Lehrmeister und Freund, der erst nach ihm (1953) den Chemie-Nobelpreis erhielt. Seine weiteren Arbeiten zeichnen bereits den Weg des Biochemikers auf, an dessen Ende 1939 der Nobelpreis

für Chemie stand «für seine Arbeiten an Polymethylenen und höheren Terpenen». Die Grundlagen dafür hatte er als junger Forscher mit den Veröffentlichungen über alicyclische Verbindungen, bestimmte Terpene, chininähnliche Verbindungen, darunter Totalsynthese des Fenchons und Linalools, frühzeitig geschaffen. Es folgten Arbeiten an Sexualhormonen, besonders über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Hormonwirkung, dann an Geruchsträgern (Moschus und Zibet), wobei er vielgliedrige Kohlenstoffringe und Laktone fand. Seit 1917 Schweizer Bürger, konnte er von 1918 bis 1925 seine Forschung an der ETH und der Universität Zürich, von den unruhigen Zeitereignissen ungestört, fortsetzen und traf dort auch wieder mit seinem Doktorvater Staudinger zusammen. Als kurzes Intermezzo ergab sich die Tätigkeit in einer Genfer Riechstofffabrik, bis er 1926 als ordentlicher Professor der organischen Chemie nach Utrecht berufen wurde. Dort wirkte er bis 1929. Dann holte ihn, den Bürger seiner neuen Heimatsstadt, die ETH Zürich als Professor endgültig heim.

Wegen des tobenden Zweiten Weltkrieges wurde Ružička der Nobelpreis nicht in Stockholm überreicht, sondern, verspätet, am 16. Januar 1941 in Zürich. Die Laudatio sprach im Namen der Stiftung Prof. *Saxer*, der sich in Anbetracht des Völkermordens vor allem mit Nobel und dem Sinn des Stiftungsgedankens befasste. Der schwedische Gesandte in der Schweiz, Freiherr *H. G. Beck-Fries*, bedauerte in seiner Ansprache zutiefst, dass die feierliche Überreichung (aller seit 1939 zuerkannten Preise) nicht in Stockholm stattfinden konnte. «Ich brauche nicht auf die Verhältnisse näher einzugehen, die diesen Beschluss veranlasst haben, doch kann man in diesem Augenblick sich des Gedankens nicht erwehren, eine wie bittere Enttäuschung der jetzige Zustand in der Welt für den Gründer der Stiftung gewesen wäre, der doch von einer neuen Welt und von der Verbrüderung der Völker und der Abschaffung oder Verminderung der stehenden Heere träumte.»

Ružičkas Nobelvortrag (erst 1945 erschienen) trug den Titel «Vielgliedrige Ringe höherer Terpenverbindungen und männliche Sexualhormone». Eingangs bezog er sich auf den schwedischen Chemiker *Berzelius* (1779–1848), der viele Elemente sowie bestimmte Atomgewichte entdeckte und die moderne chemische Analyse einführte. Dann knüpfte er an *Emil von Kekulé's* Benzolring an und drang über *Richard Willstätter* tief in Geschichte und Grundvorstellungen der Chemie ein, die Weiterentwicklung und Neuentdeckungen ermöglichten. Es war gleichermassen die Antwort auf die vorangegangene Rede des schwedischen Gesandten, der ihn «... einen der erfolgreichsten Schöpfer neuer synthetischer Methoden auf dem Gebiet der organischen Chemie ...» genannt hatte.

Am Schluss einer seiner Vorträge anlässlich der Nobelpreisträger-Tagungen in Lindau/Bodensee meinte Ru-

zička, sich an das 500köpfige Studenten-Auditorium wendend: «Wir Preisträger sind nur ein Stückchen des Weges, den die Wissenschaft seit dem Altertum zurückgelegt hat.»

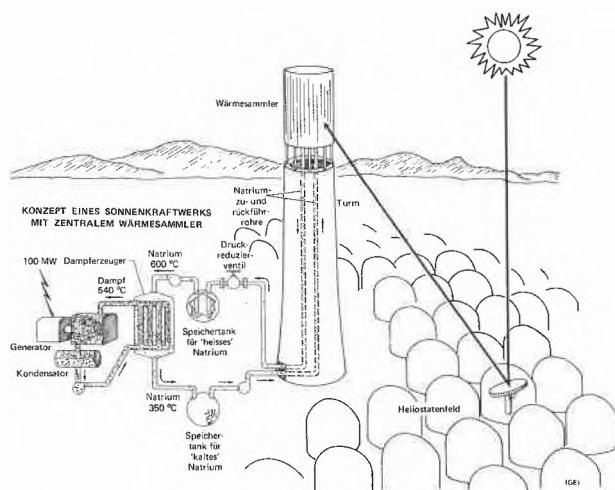
Wird fortgesetzt

Das erste Sonnen-Grosskraftwerk mit Natriumkreislauf

Das erste Sonnen-Grosskraftwerk der USA – eine Zentrale mit 100 MW Leistung – wird seit kurzem für die amerikanische Regierung geplant. Im Rahmen eines 675 000-Dollar-Vertrages mit dem Energieministerium entwerfen Ingenieure des Forschungs- und Entwicklungszentrums der General Electric in Schenectady (New York) die Grundlagen für den neuartigen Sonnenriesen: Über 20 000 auf einem grossen Feld verteilte Spiegel werfen die Sonnenstrahlen auf einen Wärmesammler an der Spitze eines 60 Stockwerke hohen Turms. Aus der gebündelten Sonnenhitze gewonnener Heissdampf wird schliesslich einer Dampfturbine zum Antrieb des Stromgenerators zugeführt.

Neu an der geplanten 100-MW-Sonnenanlage ist der Einsatz von flüssigem Metall, nämlich Natrium, für die Hitzeübertragung vom zentralen Wärmesammler zum Wasserdampfzeuger. Flüssiges Natrium hat die Fähigkeit, schnell grosse Wärmemengen aufzunehmen. Darum kann ein natriumgekühlter Wärmesammler viel kleiner ausgelegt werden als sein Gegenstück in einem wassergekühlten Sonnenkraftwerk der ersten Generation. Ferner ist der Druck in einem Kühlkreislauf mit Natrium wesentlich kleiner als in einem solchen mit Wasser, nämlich zirka drei statt 100 Atmosphären. Dies ermöglicht die Verwendung kostengünstiger Niederdruckeinrichtungen.

Flüssiges Natrium eignet sich im weiteren hervorragend als Material für die Speicherung von Wärme. So könnte ein mit Natrium-Wärmespeichertanks ausgerüstetes Sonnenkraftwerk sogar bei kurzfristiger Bewölkung und in den frühen Abendstunden bei abnehmender Sonnenstrahlung auf voller Leistung betrieben werden.



Mehr als 20 000 über eine Fläche von 2 bis 3 km² verteilte Helio-stat-Spiegel werfen die Sonnenstrahlung in tausendfacher Verdichtung auf die Turmspitze mit dem zentralen Wärmesammler. Das in Amerika geplante fortgeschrittene Sonnen-Grosskraftwerk von 100 MW verwendet flüssiges Natrium zum Wärmetransport vom rotglühenden Wärmesammler zu den beiden Dampferzeugern, von denen das vereinfachte Bild nur einen zeigt. Der Hochdruckdampf treibt die mit dem Stromgenerator verbundene Dampfturbine an. Dank den grossen Natrium-Wärmespeichertanks könnte das Sonnenkraftwerk selbst bei unterbrochenem Sonnenschein während 3 Stunden auf der vollen Leistung weiterlaufen (Bild General Electric).

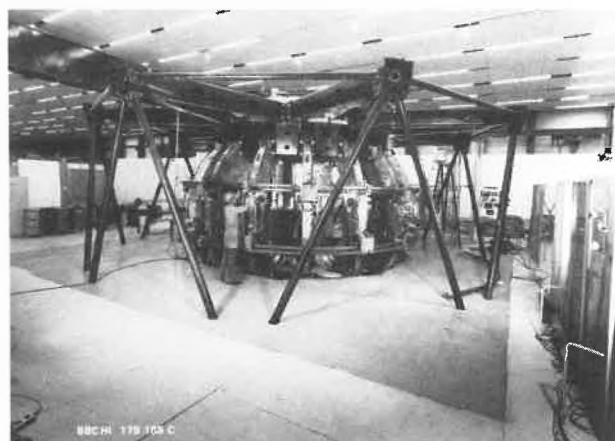
In der gegenwärtigen Vorstellung der Planer werden die rund 20 000 Helio-stat-Spiegel für das 100-MW-Kraftwerk auf einer Fläche von 2 bis 3 Quadratkilometern aufgestellt. Jeder Helio-stat verfolgt mit Hilfe eines Mikrocomputers laufend die Sonne, um ihre Strahlen zum zentralen Sonnenwärmesammler hinaufzu-lenken. Dieser ist aus rund 65 Kilometern Eisen-Nickel-Chrom-Röhren aufgebaut und thront auf dem Kraftwerksturm in der Höhe von 60 Stockwerken. Die tausendfach gebündelte Sonnenstrahlung erhitzt die Wärmesammlerröhren bis zur Rotglut auf 650 °C. Das in den glühend heissen Röhren zirkulierende flüssige Natrium erhitzt sich auf rund 600 °C. Es transportiert die gesammelte Wärme zu den Wärmeaustauschern am Fusse des Turms, wo 540 °C heisser Hochdruckdampf erzeugt und dem Turbogenerator zur Stromerzeugung zugeführt wird.

Der Natriumkreislauf mit seinem tiefen Betriebsdruck ermöglicht nicht nur eine leichtere Bauweise. Infolge der hohen Temperaturen verbessert sich auch der Wirkungsgrad wesentlich gegenüber dem von kleineren wassergekühlten Sonnenkraftwerken der ersten Generation, wie sie gegenwärtig gebaut werden. Die Spezialisten rechnen damit, dass kommerzielle Sonnenenergieanlagen nach dem fortgeschrittenen Natrium-Konzept in den späten neunziger Jahren auf dafür geeigneten Standorten Strom zu vertretbaren Preisen liefern könnten. ATAG

Magnetspulen für die Kernfusion

Magnetspulen stellen ein wesentliches Element von Anlagen dar, in denen die Bedingungen für eine kontrollierte Kernfusion von schweren Wasserstoffkernen zu Heliumkernen erreicht werden sollen. In den USA, der UdSSR, Japan und Europa sind eine steigende Zahl solcher Versuchsanlagen in Betrieb oder im Bau, und die zukünftigen Programme sehen den Bau von Demonstrationsenergiewerken bis Ende dieses Jahrhunderts vor.

Am vielversprechendsten ist derzeit das in der UdSSR entwickelte Tokamak-System, bei dem das Plasma durch toroidal angeordnete Magnetspulen komprimiert und zu einem Ring geformt wird. Weitere Spulen, die sogenannten Ohmschen Heizungs- und die Poloidalfeldspulen, dienen zur induktiven Aufheizung und zur Stabilisierung des Plasmas. Unser Bild zeigt eine derartige Anlage – nämlich den Tokamak Asdex – im Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching bei München im Aufbau. Sämtliche Magnetspulen für dieses Experiment wurden von Brown Boveri geliefert.



Asdex-Kernfusionsexperiment während der Montage im Max-Planck-Institut, Garching bei München (Photo Brown Boveri).

Das Experiment wird nach seiner Inbetriebnahme Ende 1978 das grösste seiner Art in Europa sein und wohl erst durch das kürzlich beschlossene europäische Gemeinschaftsprojekt JET (Joint European Torus) übertroffen werden, das seinen Standort im Culham Laboratorium in der Nähe von Oxford/England erhalten wird.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Dobmeier Rolf, Dipl. Ing. Chem. HTL, Schützenweg 28, 4123 Allschwil

Joho Martin, Dipl. Ing. Chem. HTL, Veltheimerstrasse 257, 5105 Auenstein

Kaiser Thomas, Dr., c/o Charles Arms Laboratory, Institute of Technology, Pasadena, California 91125, USA

Studentenmitglieder:

Arnold Werner, Stud. Chem. HTL Burgdorf, Gewerbestrasse 6, 3432 Lützelflüh

Bösch Robert, Stud. Chem. HTL Winterthur, Lämmlibrunnstrasse 44, 9000 St. Gallen

Clausen Norbert, Stud. Chem. HTL Winterthur, Brand 143, 9042 Speicher

Eichmann Heinz, Stud. Chem. HTL Winterthur, Brunngasse 30, Pz, 8401 Winterthur

Groth Urs, Stud. Chem. HTL Winterthur, Albisriederstrasse 132, 8003 Zürich

Grüter René, Stud. Chem. HTL Winterthur, Waidfussweg 57, 8037 Zürich

Koch Thomas, Stud. Chem. HTL Winterthur, Lehnholdenstrasse 20, 9014 St. Gallen

Lüscher Heinz, Stud. Chem. HTL Winterthur, Winterthurerstrasse 50, 8610 Uster

Masnaghetti Remo, Stud. Chem. HTL Winterthur, Franklinstrasse 15, 9400 Rorschach

Pfenninger Susanne, Stud. Chem. HTL Winterthur, Stogelstrasse 34, 8330 Pfäffikon

Pfund Sergio, Stud. Chem. HTL Winterthur, Unterstrasse 7, 9403 Goldach

Rutishauser Paul, Stud. Chem. HTL Winterthur, Rütschbergstrasse 15, 8355 Ettenhausen

Schmidt Carlo, Stud. Chem. HTL Winterthur, Spitalstrasse, 3953 Leuk

Seitz Robert, Stud. Chem. HTL Winterthur, Goethestrasse 15, 8712 Stäfa

Sieber Paul, Stud. Chem. HTL Winterthur, In der Breiti 15, 8047 Zürich

Stutz Beat, Stud. Chem. HTL Burgdorf, Schönaufweg 9, 3400 Burgdorf

Tonini Mario, Stud. Chem. HTL Winterthur, Baumgartenstrasse 13, 8953 Dietikon

Willhalm René, Stud. Chem. HTL Winterthur, Winzerstrasse 8, 9552 Bronschhof

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

Chronik

Geburtstag

Prof. Dr. **Werner Nowacki**, ordentlicher Professor für Kristallographie und Strukturlehre der Universität Bern (Schweiz), 70. Geburtstag am 14. März 1979.

Ehrungen – Ernennungen

Der Stiftungsrat des Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung hat Prof. Dr. **Heinrich Zollinger**, Ordina-

narius für Textil- und Farbstoffchemie an der ETH Zürich und ehemaliger Rektor der ETH Zürich, zu seinem neuen Präsidenten gewählt. Prof. Zollinger löst im vierjährigen Turnus in diesem Amte Prof. Dr. **E. F. Lüscher**, Ordinarius für Biochemie an der Universität Bern, ab.

Ecole polytechnique fédérale Lausanne: Dr. **André Braun** wurde als Privatdozent für Photochemie gewählt.

Firmeninterne Auszeichnung von Forschern in der Industrie:

Als Anerkennung besonderer Leistungen in Forschung und Entwicklung wurden folgende Mitarbeiter zu «Wissenschaftlichen Experten» ernannt:

Ciba-Geigy AG, Basel: **Heinz Abel**, Dr. **Gerhard Baschang**, Dr. **Hans Leonhard Küng**, PD Dr. **Frantisek Zak**.

F. Hoffmann-La Roche + Co AG, Basel: Dr. **Roman Marbet**.

Todesfall

Am 26. Dezember 1978 verschied nach langer Krankheit im Alter von fast 80 Jahren Prof. Dr. **Alfons Engeler**, vormaliger Direktor der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt (EMPA) St. Gallen und Professor für Chemie und Chemische Technologie an der Hochschule St. Gallen. Professor Engeler hat sich vor allem beim Ausbau der EMPA St. Gallen grosse Verdienste erworben. Persönlichkeit und Tätigkeit des Verstorbenen wurden anlässlich seines 70. Geburtstages eingehend gewürdigt (CHIMIA 23 [1969] 75).

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft, 22. Februar 1979: Dr. **J. Hughes** (Imperial College, London), Opioid Peptides (um 16.45 Uhr, Institut für organische Chemie).

Berner Chemische Gesellschaft, 21. Februar 1979: Prof. Dr. **E. Haselbach** (Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel), Wo spielen ionisierte organische Molekeln eine Rolle? (um 17.15 Uhr im Mittleren Hörsaal EG 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich, 22. Februar 1979: Dr. **P. Günther** (ETHZ), Holographie mit Photo-Ferroelektrika (um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C2, Clausiusstrasse 26).

Ausland

Vorschau auf Veranstaltungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker und ihrer Fachgruppen 1979/80

1979

16. Februar, Frankfurt am Main
Vortragstagung «Perspektiven der Coronatherapie»
der GDCh-Fachgruppe «Medizinische Chemie»

19. bis 21. März, Aachen
19. Diskusstagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie
der DMG, DPG und GDCh

26. bis 30. März, Darmstadt
Chemiedozententagung
veranstaltet von ADUC,
verbunden mit einer GDCh-Festsitzung am 27. März 1979

27. bis 29. März, Hannover

Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe
«Anstrichstoffe und Pigmente»

25. bis 27. April, Mainz

Vortragstagung «Waschmittel und Hygiene»
der GDCh-Fachgruppe «Waschmittelchemie»

30. April bis 3. Mai, Endorf bei Rosenheim

EUCHEM-Konferenz

“Solid State Chemistry and Electrochemistry Especially with
Respect to its Application in Battery Research”

3. bis 4. Mai, Berlin

Vortragstagung «Lebensmittelqualität und Zusatzstoffe»
gemeinsam veranstaltet von der GDCh-Fachgruppe «Lebens-
mittelchemie und gerichtliche Chemie» und der Deutschen Ge-
sellschaft für Ernährung

21. bis 23. Mai, Bad Pyrmont

Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe «Wasserchemie»

20. Juni, Frankfurt am Main

GDCh-Vortragsveranstaltung im Rahmen der AICHEM

20. bis 23. August, Köln

ESOC I – 1st European Symposium on Organic Chemistry
unter der Schirmherrschaft der Föderation Europäischer Chemi-
scher Gesellschaften (FECS) organisiert von der GDCh

3. bis 7. September, Frankfurt am Main

EUCMOS XIVth European Congress on Molecular Spectroscopy
über “Modern Trends in Spectroscopy”

10. bis 14. September, Berlin

18. GDCh-Hauptversammlung

mit folgenden Sektionen:

- 1 Anorganische Chemie
- 2 Organische Chemie
- 3 Physikalische Chemie
- 4 Technische Chemie
- 5 Analytische Chemie
- 6 Angewandte Elektrochemie
- 7 Anstrichstoffe und Pigmente
- 8 Chemieunterricht
- 9 Festkörperchemie
- 10 Freiberufliche Chemiker
- 11 Geschichte der Chemie
- 12 Gewerblicher Rechtsschutz
- 13 Kristallographie
- 14 Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie
- 15 Makromolekulare Chemie
- 16 Medizinische Chemie
- 17 Nuklearchemie
- 18 Photochemie
- 19 Waschmittelchemie
- 20 Wasserchemie

17. bis 21. September, Mainz

MAKRO MAINZ 1979

IUPAC 26th International Symposium on Macromolecules

4. bis 5. Oktober, Frankfurt am Main-Höchst

Vortragstagung «Elektrolysen (Chlor)»
der GDCh-Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie»

21. bis 23. November, Göttingen

Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe «Photochemie»

1980

29. bis 30. April

Vortragsveranstaltung der GDCh-Fachgruppe
«Makromolekulare Chemie»

28. bis 30. Mai, Dortmund

10th Annual Symposium on the Analytical Chemistry of Pollutants
unter Mitwirkung der GDCh-Fachgruppe
«Analytische Chemie»

10. bis 13. Juni, Berlin

Vortragsveranstaltung «Non-metals in metals»
gemeinsam durchgeführt von

- GDCh-Fachgruppe «Analytische Chemie»
- Commission of the European Communities’
Commission Bureau of Reference
- Verein Deutscher Eisenhüttenleute
- Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute

22. bis 25. Juli, Dortmund

3rd International Conference on Organometallic and Coordination
Chemistry of Germanium, Tin and Lead

September, Stuttgart

Vortragstagung «Struktur und Eigenschaften von festen Stoffen»
der GDCh-Fachgruppe «Festkörperchemie»

September, Stuttgart

Deutscher Lebensmittelchemikertag 1980

der GDCh-Fachgruppe «Lebensmittelchemie und gerichtliche
Chemie»

September, Regensburg

Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe «Chemieunterricht»

September, Jülich

Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe «Nuklearchemie»

21. bis 25. September, Hamburg

111. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und
Ärzte mit Chemietag der Gesellschaft Deutscher Chemiker

9. bis 11. Oktober, Bad Nauheim

Vortragsveranstaltung der Arbeitsgemeinschaft Organische Chemie
in der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Auskünfte können erteilt und Unterlagen über die genannten
Veranstaltungen können nach Erscheinen auf Anforderung zur
Verfügung gestellt werden von der

GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 90 04 40, D-6000 Frankfurt am
Main 90

Zweiter Recycling World Congress – Manila

«Neue und bessere Verwendung von Sekundär-Rohstoffen» ist
das Thema des zweiten Recycling World Congress and Exhibi-
tion, der im International Convention Centre in Manila, Philip-
pinen vom 19.–22. März 1979 stattfindet.

Die Rückgewinnung und Wiederverwertung von Abfällen zur
Erhaltung von knappen Umwelt- und natürlichen Ressourcen
und die Wiederverarbeitung von vielen weggeworfenen und un-
brauchbaren Dingen sowie deren «Wiedergeburt» als Neben-
produkte sind Probleme von internationaler Bedeutung. Dies
sind einige der Diskussionsthemen, die am zweiten Recycling
World Congress behandelt werden. Auf diesem Kongress werden
die Delegierten aus aller Welt etwa 30 Vorträge von Rednern
internationalen Rufes hören.

Als Ergänzung zum Kongress wird in der angrenzenden Emp-
fangshalle die «Recycling 79 Exhibition» gezeigt. Aussteller aus
allen Teilen der Welt geben Einblick in die neuesten Entwick-
lungen im Maschinen- und Gerätebau für die Rückgewinnung
und Wiederverarbeitung von festen, flüssigen und chemischen
Stoffen. Die Teilnahmegebühren der Ausstellung umfassen Dele-
gierten-Einschreibgebühren für zwei Firmenvertreter plus fünf
Hotelübernachtungen.

Eine achtseitige, farbige Broschüre in Spanisch, Englisch und
Japanisch ist vom Veranstalter erhältlich. Sie enthält Angaben
über Unkosten der Delegierten, Kosten für den Ausstellungs-
raum und über Hotels und Reisemöglichkeiten. Philippine Air-
lines ist das offizielle Transportunternehmen. Exemplare dieser
Broschüre sind erhältlich von:

Recycling 79, 2nd World Congress and Exhibition, 157 Station
Road East, Oxted, Surrey RH8 0QF, England, Telephon: Oxted
(08833) 4371, Telex: 95359 publex g.

3. EUCHEM-Konferenz «Solid State Chemistry and Electrochemistry, Especially with Respect to its Application in Battery Research»

Die oben genannte Konferenz findet vom 30. April bis 3. Mai 1979 im Bavaria Tagungszentrum in D-8207 Endorf bei Rosenheim statt. Folgende Überblicks- bzw. Einführungsvorträge sind vorgesehen:

J. P. Brenet: Electrochemical Behaviour of Metallic Oxides

K. J. Euler: Limitations of Battery Performance

J. B. Goodenough: Structure and Electronic Conduction of Oxide Electrodes

P. Hagemüller: Recent Developments in Solid Electrolytes

J. P. Pohl and H. Rickert: Recent Results on the PbO₂ Electrode

J. C. Souquet and C. Deportes: Amorphous Solid Electrolytes

B. C. H. Steele: Solid State Chemistry and Electrochemistry

M. S. Whittingham: Intercalation Reactions: Electrochemistry and Energy Storage

Das wissenschaftliche Komitee unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. K.-J. Euler bittet um die Anmeldung vorbereiteter Diskussionsbemerkungen, die in direktem Zusammenhang mit den Themen der Einführungsvorträge stehen.

Weitere Einzelheiten zur Voranmeldung und zur Anmeldung von Diskussionsbemerkungen werden auf Anfrage von der *GDC-Geschäftsstelle*, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt/M 90, bekanntgegeben.

Jahrestreffen 1979 der Verfahrens-Ingenieure

Einladung zur Vortragsmeldung

26. bis 28. September 1979

Nürnberg

Vortragsmeldung:

Fachkollegen des In- und Auslands werden hiermit gebeten, über neue, bisher unveröffentlichte Ergebnisse ihrer Arbeiten zu berichten. Dabei kann es sich um verfahrenstechnische Fortschritte in Forschung und Entwicklung, aber auch in Produktion, Planung und Konstruktion, Apparate- und Anlagenbau oder Anwendungstechnik handeln. In jedem Fall sollen die Berichte auch für Nichtspezialisten verständlich sein und die verfahrenstechnische Nutzanwendung klar aufzeigen.

Grosses Interesse besteht auch an Übersichtsvorträgen. Sie sollen für Teilgebiete der Verfahrenstechnik den gegenwärtigen Stand der Technik und aktuelle Zukunftsaufgaben behandeln. Auch hier wird besonderer Wert darauf gelegt, durch praxisnahe Art der Darstellung Verfahrens-Ingenieuren aller Arbeitsgebiete einen aufschlussreichen Überblick zu geben.

Mit Rücksicht auf den Simultanablauf der Parallelveranstaltungen dürfen die Fortschrittsreferate 30 Minuten und die Übersichtsvorträge 45 Minuten Sprechzeit nicht überschreiten.

Kurzreferat:

Es wird gebeten, den Vortragsmeldungen aussagefähige Kurzreferate (1 Schreibmaschinenseite) beizufügen, die den technisch-wissenschaftlichen Fortschritt und die praktische Nutzenanwendung (zumindest absehbare Möglichkeiten) aufzeigen.

Einsendeschluss der Vortragsmeldungen:

20. Februar 1979

Annahme der Vorträge:

Über die Annahme der Vorträge entscheidet ein Programmausschuss.

Endgültiges Programm:

Mit dem Erscheinen des endgültigen Programms ist voraussichtlich im Juni 1979 zu rechnen. Weitere Auskünfte über die Tagung erteilt die Geschäftsstelle der GVC.

Vortragsmeldungen und Anfragen sind an folgende Adresse zu richten:

Geschäftsstelle der VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Graf-Recke-Strasse 84, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1, Telefon (0211) 62 14 257

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Teil C: Die Verbindungen. Lieferung 6: Sc, Y, La und Lanthanide: Bromide, Jodide. XXX + 274 Seiten. Hauptredakteur: *H. Bergmann*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Preis gebunden DM 653,-.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Teil B: Die Elemente. Lieferung 5: Sc, Y, La und Lanthanide. XX + 152 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Preis gebunden DM 403,-.

Der erste der soeben erschienenen Gmelin-Bände über Selten-erdelemente (Sc, Y, La-Lu) besteht aus dem ersten Titel des Kapitels «Darstellung, Abtrennung und Anreicherung der Isotope des Sc, Y, La und der Lanthanide». Von den rund 350 bekannten Nukliden dieser Elemente spielen einige als Spaltprodukte der Uranspaltung und als unerwünschte Reaktorgifte eine grosse Rolle. Isotope der Seltenerdmetalle weisen ein recht breites Anwendungsspektrum auf: radiochemische Eichsubstanzen, β - und Neutronenquellen, thermoelektrische Generatoren, Strahlungsquellen in der Mössbauerspektroskopie, Strahlentherapie, Markierung in der Medizin. Nach einer knappen Übersicht über die gemeinsame Aufarbeitung der Nuklide dieser Elemente werden in ausführlicher Darstellung die Produktion und die Abtrennung der einzelnen instabilen Isotope behandelt, wobei im Band B5 erst die Elemente Sc, Y, La-Sm enthalten sind. Die übrigen Elemente werden im demnächst erscheinenden Teil B6 besprochen werden.

Im Anschluss an die zwei bereits den Halogeniden der Selten-erdelemente gewidmeten Bänden behandelt Teil C6 in der gleichen Präsentationsart Bromide, Bromate, Jodide und Jodate einschliesslich der Alkalibromo- und -jodometallate. Das Schwergewicht dieses Bandes nimmt die Besprechung der wasserfreien Bromide und Jodide MX₂ und MX₃ ein. Neben der Zusammenstellung der thermodynamischen Daten finden sich vorwiegend strukturelle Angaben sowie vereinzelt Hinweise auf magnetische und spektroskopische Eigenschaften. Die Originalliteratur wurde bis 1977 verarbeitet.

A. Ludi

Dr. Otto Röhm – Chemiker und Unternehmer

Von *E. Trommsdorff*. 296 Seiten. Econ Verlag, Düsseldorf/Wien. Leinen DM 32,-.

In der Flut von Chemieliteratur sind für den historisch interessierten Leser biographische Arbeiten oft wahre Rosinen. Das Lebenswerk des Chemikers, Erfinders und erfolgreichen Unternehmers Otto Röhm beruht fast ausschliesslich auf seiner gewaltigen persönlichen Leistung. Seine Idee, die Acrylate zu entwickeln und technisch zu nutzen, verbinden seinen Namen mit dem Begriff des organischen Glases. Plexiglas wurde noch zu Röhm's Lebzeiten weltweit bekannt. Er war auch der Erste, der die damals noch fast unbekannten Enzyme industriell erzeugte und sie als Wirkstoffe beim Gerben von Fellen und Häuten einsetzte. Aus dem Inhalt: Herkunft, Jugend und Ausbildung – Die aus der Enzymidee entstandenen Hauptarbeitsgebiete – Geschäftliche Entwicklung von 1914 an – Die Entwicklung der Acrylkunststoffe – Röhm's Führungsstil – Persönliches. Wer ein Stück Zeit- und Wirtschaftsgeschichte mittelbar erleben möchte, Erfolge, Irrtümer, persönliche Schicksale und politische Auseinandersetzungen im Rahmen der damaligen zeitgenössischen Ereignisse verfolgen und begreifen will, muss das von *Ernst Trommsdorff* spannend geschriebene Buch über Otto Röhm studieren.

E. Rey

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Polypropylenfilter; ein chemisch und biologisch inertes Filtrationshilfsmittel

Diese Filterschicht lässt sich dank ihrer Struktur und ihrer chemischen, thermischen sowie biologischen Beständigkeit als Separatorscheiben unter und auch zwischen Membranfilterscheiben anordnen und verhilft zur Erzielung wesentlich höherer Filterleistungen.



Das Filtermedium besteht aus heissgepressten, «endlosen» Polypropylenfasern ohne Binder. Fasern aus der Filterstruktur können keine abgegeben werden. Es wird im Labor zur Chemikalien-Filtration verwendet, denn es ist gegen viele Substanzen, insbesondere gegen Säuren, Laugen und Oxidationsmittel beständig. Weil faltbar wie Papier und nassfest, kann das Polypropylenfilter auch bequem in Filtertrichter oder andere Geräte eingelegt werden. Als Separatorscheibe unter oder zwischen Membranfiltern verhilft es zu einer wesentlichen Erhöhung der Durchflussleistungen. Die 200 μm dicke Filterschicht hat einen nominalen Abscheidegrad von 10 μm . Bei $9 \cdot 10^4$ Pa (0,9 bar) verfügt sie über eine Durchflussrate von 490 ml Wasser pro Minute und cm^2 . Die Filter sind dampfsterilisierbar, ohne an den Dichtungsringen zu kleben und sind für Betriebstemperaturen bis ca. 105°C geeignet. Sie sind in Rundschnitten von 13–293 mm sowie im Zugschnitt von 20 $\times$ 25 cm erhältlich. Die Polypropylenfilter von Gelman sind wertvolle Filtrationshilfsmittel für Labor

und Betrieb. Sie verhelfen zu besseren Filtrationsergebnissen. **Leserdienst 21**

Ideale Mehrzweckwaage für Industriebetriebe

Mit der elektronischen, leicht bedienbaren Präzisionswaage PC 8800 bietet die Mettler Instrumente AG, Greifensee, eine vielseitige Industriewaage an; ihr Wägebereich beträgt 8 kg bei einer Genauigkeit von 1 Gramm. Wird der Mettler DeltaRange® – hervorstechendes Merkmal der PC 8800 – zu Hilfe genommen, erhöht sich die Genauigkeit auf 0,1 g.

Wie funktioniert der Mettler DeltaRange®? Der Mettler DeltaRange® beträgt ein Zehntel des gesamten Wägebereichs, also 800 g. In diesem über den ganzen Wägebereich beliebig verfügbaren Feinbereich werden die Gewichte zehnmal genauer erfasst, nämlich auf 0,1 g genau. Das Wägen mit der PC 8800 ist einfach: Nach Auflegen des Gefässes wird die Bedienungstaste gedrückt – jetzt kann auf ein Zehntelgramm genau eingewogen werden, und zwar bis zu einem Gewicht von 800 g. Sollte die Einwägung mehr als 800 g betragen und eine Ablesbarkeit von 0,1 g gleichwohl erforderlich sein, wird bis 800 g eingewogen und der Mettler DeltaRange® auf Null zurückgebracht. (Der Mettler DeltaRange® ist bei Bedarf ausschaltbar.)



Eine PC 8800 kann mehr als «nur» wägen – durch Anschluss der Funktionseinheit GC 301 lassen sich Routinearbeiten schnell und sicher erledigen:

– Zählen von Kleinteilen

- fortlaufendes Erfassen des Nettototals
- serienmässiges Einwägen gegen Null
- Bestimmen von Gewichtsveränderungen in Prozenten und in Gramm

Die robuste PC 8800 ist mit einer grossen, überlastgesicherten Wägeplattform ausgestattet. Gegen rohe Behandlung und unsanftes Auflegen des Wägegutes ist sie weitgehend unempfindlich. In der Produktion, in Kontrollabteilungen und Materialausgabestellen wird diese universelle Industriewaage wertvolle Dienste leisten!

Leserdienst 22

Infrarot-Spektrophotometer 299/399/599

Bei diesen neuen IR-Spektrophotometern mit Mikrocomputer und «Integrated-Scan-Mode»-Registrierprogrammen wird das Aufnehmen von Spektren wesentlich erleichtert. Nach Eingabe z. B. der gewünschten Auflösung, stellt diese Einrichtung automatisch die jeweils erforderliche Registriergeschwindigkeit und Zeitkonstante ein, um ein optimales Spektrum zu erhalten. Dadurch werden unsinnige Parameterkombinationen ausgeschlossen. 12 Registrierprogramme erlauben eine sehr flexible Anpassung an die unterschiedlichsten Aufgabestellungen.

Die drei Geräte unterscheiden sich nur im Wellenbereich und haben eine maximale Auflösung von 0,5 cm^{-1} . Die Wellenlängenbereiche sind 4000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} beim IR-Gerät 299, bis 400 cm^{-1} beim 399 und 200 cm^{-1} beim 599. Die Abszisse kann um Faktoren von 0,5 bis 20 gedehnt werden. Registrierungen sind somit auch im handlichen, DIN A 4-ähnlichen Format möglich. Spektren können sowohl in Transmission als auch linear in Extinktion gemessen werden, jeweils mit Ordinaten- und Abszissen-Dehnung zwischen 0,2- und 10fach. Die Wellenzahl wird laufend auf 0,1 cm^{-1} digital angezeigt. Ein Zeitvorschub für die Registrierungen bei fester Wellenzahl ist serienmässig eingebaut. Im Mikrocomputer ist ein Programm vorhanden, mit dem die Gerätefunktionen überwacht werden.

Leserdienst 23

Pressluft-Atmungsgerät

Das leichte Atmungsgerät von Sabre wurde zur Verhütung von Berufskrankheiten und zur Verbesserung der Sicherheit am Arbeitsplatz entwickelt. Die Einsatz-

möglichkeiten erstrecken sich von der Verarbeitung von Kunststoffen über Schleifarbeiten (Staubentwicklung) bis zu Tankrevisionen, Chemiarbeiten usw. Der Apparat wird mit einem Handgriff an die (betriebseigene) Druckluftanlage oder an eine Pressluftflasche (für mobilen Einsatz) angeschlossen. Die Luft wird durch ein mehrfaches Filtersystem gereinigt bevor sie dem Träger zugeführt wird.

Dank dieser Frischluftquellen gewährt der Apparat auch dort wirksamen Schutz, wo die üblichen Kanistermasken keine absolute Sicherheit bieten. Es sind sowohl Halbmasken (für Mund und Nase) als auch Vollmasken (inkl. Augenschutz) erhältlich, welche einzeln oder zusammen (bis zu 4 Mann pro Anlage) angeschlossen werden können.

Der Atemschlauch wird von der Maske her über den Rücken des Trägers geführt, so dass die Brust frei bleibt und nicht bei der Arbeit stört. Lange Tragzeiten sind möglich, da der Frischluftstrom die sonst übliche Schweißbildung unter der Maske eindämmt.

Nicht zuletzt der kleinen Investition wegen ist das Gerät überall dort angebracht, wo der Luftverunreinigung normalerweise nur mit aufwendigen Anlagen beizukommen ist.

Leserdienst 24

Wasser- und Abwasser-Untersuchungen: einfach, schnell und genau

Das Laborphotometer W der Dr. Bruno Lange GmbH ermöglicht alle photometrisch erfassbaren Analysen im Spektralbereich zwischen 400 und 800 nm. Dazu gehören: Ammonium, Nitrat, freies Chlor, CSB, Kupfer, Blei, Detergentien, Eisen, Cyanid, Chrom, Zink, Phosphat und Kieselsäure.



Für 40 Untersuchungen werden auswechselbare Ergebnisskalen und Arbeitsvorschriften geliefert. Das Messergebnis kann auf einer Ergebnisskala sofort in mg/l abgelesen werden.

Zum Lieferumfang gehören gebrauchsfertige Reagenziensätze und Küvetten-Tests. Die Bedienung des Labor-Photometers W ist so einfach, dass auch Personal aus anderen Berufsgruppen exakte Messergebnisse erzielt.

Die moderne Gerätetechnik gestattet, ohne grossen Aufwand und damit wirtschaftlich, Analysen in der Praxis durchzuführen.

Der entscheidende Vorteil: Die genaue Abstimmung der Photometer und der Reagenzien aufeinander – denn alles kommt aus einer Hand und dazu noch von einem der grössten Photometer-Hersteller Europas.

Leserdienst 25

Bakteriologische Kontrolle von VE-Wassersystemen

Die meisten Anwender, aber auch die Planer von Wasseraufbereitungssystemen sind sich der Probleme bewusst, die durch die Bakterienvermehrung in Deionisierungsanlagen entstehen. Durch ihre exponentielle Vermehrung können selbst wenige Wassermikroorganismen grosse Probleme innerhalb des Wassersystems oder in den fertigen Produkten hervorrufen. Viele Methoden der Bakterienbekämpfung basieren auf chemischer Abtötung durch chlorfreisetkende Chemikalien, obwohl auch andere Verfahren empfohlen werden.



Um die Wirksamkeit der Bakterienbekämpfung überprüfen zu können, ist es erforderlich, bakteriologische Kontrollen durchzuführen, was wiederum zu Schwierigkeiten führen kann, wenn die verantwortlichen Personen nicht auf dem Gebiet der Mikrobiologie geschult sind. Millipore hat sich dieses Problems angenommen und zwei einfach zu handhabende Methoden für die mikrobiologische Probenahme und Analyse entwickelt.

Die erste Methode basiert auf dem Millipore Eintauchtester, der eine bereits vosterilisierte Einheit darstellt, bestehend aus einem Membranfilter und einer Stützkartonscheibe, die dehydratisiertes Nährmedium enthält. Wird der Tester in Wasser eingetaucht, saugt die Kartonscheibe Flüssigkeit durch das Membranfilter, welches quantitativ alle Mikroorganismen auf seiner Oberfläche zurückhält. Das Nährmedium wird durch die steril filtrierte Flüssigkeit hydratisiert und diffundiert durch die Poren des Filters, um das Mikroorganismen-Wachstum an der Filteroberfläche aufrechtzuerhalten, so dass bei Bebrütung der Probe sichtbare Bakterienkolonien heranwachsen. Um das Auszählen der Bakterienkolonien zu erleichtern, ist die Filteroberfläche mit einem Gitternetzaufdruck versehen. Für die Analyse von hohen Keimzahlen steht eine Verdünnungsausrüstung zur Verfügung, so dass die Möglichkeit ge-

geben ist, eine Abschätzung jeglicher vorkommender Keimzahlen, unabhängig von der Quelle und der Art der Probe, vorzunehmen. Das bedeutet, dass dieses Verfahren sowohl für die Kontrolle von unbehandeltem Wasser oder Abwasser als auch zur Überwachung von aufbereitetem Wasser angewendet werden kann.

Die zweite Methode basiert auf dem Millipore Bakteriologie-Monitor, der ein steriles Membranfilter von 37 mm Durchmesser enthält. Ein bekanntes Volumen der zu testenden Probe wird durch den Monitor gesaugt und anschliessend Nährmedium der Kartonscheibe, die unterhalb des Membranfilters angeordnet ist, zugeführt. Das Nährmedium diffundiert durch die Poren des Filters und nährt die auf der Oberfläche der Membran angesammelten Mikroorganismen, so dass diese zu sichtbaren Kolonien heranwachsen können. Als Zubehör sind sterile Probenahmeschläuche und Spritzen erhältlich, so dass leicht eine einfach zu handhabende Ausrüstung zusammengestellt werden kann.

Ausführliche Informationen über die beiden geschilderten Methoden sowie eine anwendungstechnische Beratung zur Durchführung der Tests und zur Interpretation der Ergebnisse sind von Millipore erhältlich.

Leserdienst 26

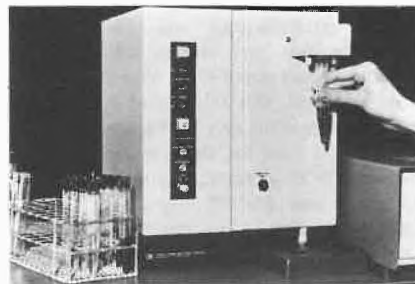
Neuer Probengeber für Gaschromatographen bzw. Gaschromatographen/Massenspektrometer ermöglicht Analyse organischer Stoffe aus Wasser

Einen neuen Probengeber, mit dem Spuren flüchtiger organischer Substanzen so aufkonzentriert werden, dass sie anschliessend von Gaschromatographen bzw. von Gaschromatographie/Massenspektrometer-Systemen analysiert werden können, hat Hewlett-Packard vorgestellt.

Das neue Modell HP-7675 A ist besonders geeignet für die Detektion von kleinsten Spuren flüchtiger organischer Stoffe im Trinkwasser, dieser Nachweis wird in einigen Ländern bereits vom Gesetzgeber gefordert.

Darüber hinaus kann dieser Probengeber ebenfalls für die Analyse von anderen wässrigen Proben wie z.B. von Getränken oder auch von Urin verwendet werden.

Der HP-7675 A «Purge and Trap Sampler» verwendet eine Technik, in der die Probe kontinuierlich von hindurchströmendem



Trärgas durchspült wird. Dabei werden die flüchtigen organischen Komponenten in der Probe in den gasförmigen Zustand überführt und auf einer Vorsäule absorbiert. Anschliessend wird diese Vorsäule schnell aufgeheizt, um damit die organischen Stoffe zu desorbieren und auf die gaschromatographische Trennsäule, die entweder eine gepackte Säule oder eine Kapillare sein kann, zu überführen. Während der folgenden chromatographischen Analyse wird die Vorsäule auf eine hohe Temperatur aufgeheizt und gleichzeitig gespült, um sämtliche Rückstände von der Vorsäule zu beseitigen, bevor der nächste Adsorptionszyklus beginnt.

Die Einheit ist programmierbar; damit hat der Anwender die Möglichkeit, die Dauer der einzelnen Zyklusschritte und die Desorptionstemperatur auf die für die Analyse notwendigen Werte einzustellen. Sobald der Sampler gefüllt ist, kann mit einem Druck auf den Tartknopf die Analyse gestartet werden, die unbeaufsichtigt abläuft. Ein vollständiger Analysenzyklus dauert im allgemeinen weniger als 35 Minuten. Der Probengeber lässt sich leicht auf jeden HP-Gaschromatographen oder jedes GC/MS-System montieren, jedoch auch auf Geräte anderer Hersteller.

Der Anschluss für das Probengefäss besitzt ein Standard-Gewinde, um verschiedene Labor-Glasgefässe dafür verwenden zu können, zum Beispiel eine 15 ml Zentrifugen-Röhre. Die Verwendung grösserer Probengefässe, wie beispielsweise von 50 ml Röhren, sind mit einer anderen Ausführung möglich.

Leserdienst 31

Neue, selbsttätige Reinigungsmittel für die manuelle Laborglas- und Pipetten-Reinigung

Neben den seit vielen Jahren bekannten «neodisher»-Spezialreinigern für Labor- und Krankenhaus-Spülmaschinen sind seit einiger Zeit auch zwei manuelle «neodisher»-Laborreiniger für die Tauchbadreinigung lieferbar.



Das flüssige Reinigungskonzentrat «neodisher LM3» ist schaumfrei und eignet sich daher ganz besonders gut für die Pipettenreinigung – ersetzt die gefährliche Chromschwefelsäure – im Standzylinder oder im Pipettenspülgerät. Die entscheidenden Vorteile sind: schaumfreie Arbeitsweise, phos-

phatfrei, dekontaminiert, leicht abspülbar, sehr hautverträglich, materialschonend, aussergewöhnlich wirtschaftlich (Konzentration 2–5 %) und preisgünstig. «neodisher LM3» ist vielseitig einsetzbar:

Zur Reinigung von Pipetten, zur Entfernung von Blut- und Geweberesten von chirurgischem Instrumentarium, für die Reinigung von Gewebekulturflaschen und von Schliffapparaturen.

Besonders interessant ist der Einsatz von «neodisher LM3» auch in Laboratorien, in denen Abwasseruntersuchungen durchgeführt werden, da «neodisher LM3» völlig phosphatfrei ist und so bei Mikrophosphatbestimmungen keine Störfaktoren auftreten.

Der pulverförmige, selbsttätige Schnellreiniger (nach 10–20 Min. Spülgut gereinigt) «neodisher PM5» eignet sich speziell für die Tauchbadreinigung von Laborglaswaren, chirurgischem Instrumentarium, Spritzen, Kanülen sowie auch für Aluminium- und Gummiteile. Dieser hochwirksame und vielseitig einsetzbare Laborreiniger ist äusserst wirtschaftlich (Anwendungskonzentration 0,5 %), zeichnet sich durch einen hohen Materialschutz aus und ist leicht und vollständig abspülbar. Als Zusatz in Ultraschallgeräten, verstärkt es die Reinigungswirkung. «neodisher LM3» und «neodisher PM5» können für alle Reinigungsaufgaben im Laboratorium eingesetzt werden.

Leserdienst 32

Modular-Industriebodenbelag Technofloor

Unter dem Namen Technofloor hat die Firma Hera AG in Lyss einen neuartigen Modularbelag für neue und sanierungsbedürftige Industrieböden vorgestellt.

Die säure-, laugen-, lösungsmittel- und ölbeständigen Belagsmoduln weisen eine trittsicher geriffelte und gitterförmige Oberfläche auf, welche mittels einer grossen Anzahl von Stützfüsschen um 18 mm vom Unterlagsboden abgehoben ist. Sämtliche Flüssigkeiten können ungehindert durch die Belagsoberfläche abfließen; kalte, nasse und schmierige Böden oder Bodenstellen werden durch den Technofloor-Belag überbrückt und von einem unangenehmen und oft gefährlichen Schuhkontakt ausgeschlossen. Aus diesem Grunde gewährleisten die elektrisch isolierenden Technofloor-Beläge auch wirkungsvollen Isolationsschutz selbst in Fällen von nassen Unterlagsböden insbesondere auch im Freien, wo Technofloor-Bodenbeläge dank optimaler Stabilisation der verwendeten Rohmaterialien gegen die schädlichen Einwirkungen des ultravioletten Sonnenlichtanteiles bedenkenlos eingesetzt werden können.

Das den Technofloor-Belägen zugrundeliegende Modularsystem bietet einige entscheidende Vorteile: Sowohl die quadratischen Plattenmoduln von 333 mm Seitenlänge als auch die in ihrer Struktur und

Beschaffenheit mit diesen identischen Linienmarkierungsmoduln gleicher Länge und 50 mm Breite können verschiedenfarbig verlegt werden und erlauben so eine Markierung und Begrenzung von Wegen, Funktions- und Gefahrenzonen. Dabei ist dank der uneingeschränkten und problemlosen Austauschbarkeit der einzelnen Belagsmoduln eine maximale Einsatzflexibilität gewährleistet. Diese Austauschbarkeit erweist sich insbesondere auch als wesentlicher Vorteil in Fällen, wo allenfalls abgenutzte oder beschädigte Belagsteile ersetzt werden müssen.



Das Verlegen der modularen Technofloor-Beläge erfolgt ohne den Einsatz von Werkzeugen und lose auf dem Unterlagsboden. Da das Verlegen selbst bei komplizierten Layouts mit Mauervorsprüngen, Sockeln und Pfeilern keine Fachkräfte erfordert, dürften Technofloor-Beläge im Normalfall kostensparend durch Betriebsangehörige der Verwendefirma verlegt werden.

Leserdienst 33

Wasseraktivitätsmessung

Die Wasseraktivität (kurz a_w -Wert genannt) eines Nahrungsmittels ist weitgehend mitbestimmend für dessen Haltbarkeit und Konstanz der Zusammensetzung, welche wiederum die sensorischen Merkmale beeinflusst. Der a_w -Wert wird deshalb immer mehr als Qualitätskriterium in den Lebensmittelverordnungen oder Empfehlungen erwähnt, in einigen Fällen wird dies sogar zwingend vorgeschrieben. Der a_w -Wertbestimmung kommt im Analyse- und Betriebslabor immer grössere Bedeutung zu. Die Novasina befasst sich seit Jahren mit der a_w -Wertbestimmung und in vielen namhaften Instituten sind Messgeräte von Novasina im Gebrauch.

Eine a_w -Wert-Messausrüstung besteht im einfachsten Fall aus einem analogen oder digitalen Anzeigegerät mit einem Probenmessgeber, in den das Messgut gelegt und bei konstanter Temperatur und dichtem Abschluss gemessen wird. Die Messgeräte verfügen über eine hohe Anzeigeauflösung, da für den a_w -Wert nur der Bereich oberhalb 0,5 a_w oder 50 % relativer Gleichgewichtsfeuchte interessiert.

Soll der Messwert registriert werden, so stehen am Digitalanzeiger analoge Stromausgänge zur Verfügung oder man schafft sich direkt die registrierende Messbrücke Modell SMT von Novasina an.

Leserdienst 34

Automatische Probenaufgabe – Der erste Schritt zur vollautomatischen HPLC

Die Automation von analytischen Laborgeräten hat schon vor längerer Zeit begonnen und ist mit der Verfügbarkeit von Mikroprozessoren stark beschleunigt worden. In der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) sind zwei grundsätzliche Tendenzen zu erkennen: Beim einen Konzept übernimmt ein zentraler Mikroprozessor die Steuerung und Überwachung des gesamten chromatographischen Systems sowie die Erfassung und Verarbeitung der anfallenden Daten. Im zweiten Konzept wird nicht ein zentraler Mikrocomputer mit dieser Aufgabe betraut, sondern jede Komponente ist mit einem Mikroprozessor ausgerüstet, der die für jede Komponente spezifischen Steuerungs- und Überwachungsfunktionen ausübt. Mit diesem Konzept des Distributed Chromatographic Processing (DCPTM) von Waters Associates bleibt die Modularität eines chromatographischen Systems auch unter Mikroprozessorkontrolle gewährleistet.

Da Resultate von Steuer- und Kontrollfunktionen der einzelnen Komponenten für den erfolgreichen Verlauf der flüssigchromatographischen Analyse von anderen Komponenten benötigt werden (z.B. die erfolgreiche Probeninjektion muss dem Integrations- und Druckgerät mitgeteilt werden), sind die einzelnen Module durch ein Datenübertragungssystem (Intellink™) miteinander verbunden.

Die erste Komponente der Linie eines chromatographischen Systems ist das automatische Probenaufgabegerät. Am Beispiel

des Waters Intelligent Sample Processors (WI-SPTM) soll der Einsatz eines Mikrocomputers in individuellen Modulen erläutert werden.

Das Probenaufgabegerät WI-SPTM erlaubt die automatische Aufgabe von bis zu 48 verschiedenen Proben, wobei für jede Probe individuelle Parameter (z.B. Injektionsvolumen, Anzahl Injektionen, Analysendauer) eingegeben werden können. Selbstverständlich besteht die Möglichkeit, auf einfache Art einer ganzen Gruppe von Proben die gleichen Parameter zuzuordnen. Dank des einfachen, dem Denken des Analytikers angepassten Kommunikationssystems und der übersichtlichen Anzeige der von der Bedienungsperson gewählten Parameter konnte ein hoher Bedienungskomfort und eine kurze Einführungszeit für den Benutzer erreicht werden.

Die Qualität des analytischen Resultates wird durch die Präzision und Reproduzierbarkeit der Probenaufgabe in hohem Masse beeinflusst. Durch die Gestaltung des Flussverlaufes im Injector wird eine hohe Präzision und Reproduzierbarkeit im gesamten Bereich von 1 µl bis 2 ml erreicht, wobei kein Probenverlust in Kauf genommen werden muss. Um eine Verunreinigung von Probe zu Probe zu vermeiden wird das Injektorsystem nicht nur innen, sondern auch aussen mit Lösungsmittel gewaschen.

Neben der richtigen Verarbeitung der von der Bedienungsperson eingegebenen Parametern übernimmt der Mikroprozessor verschiedene Kontrollfunktionen um eine kor-

rekte Analyse zu gewährleisten. So wird vor jeder Injektion geprüft, ob die Probe richtig aufgezogen wurde, d.h. das System luftfrei sei. Beim Einschub des Probenkarussells wird vom System etabliert, welche Positionen mit einem Probenfläschchen besetzt sind, womit die Entscheidung, welche Proben verarbeitet werden können, getroffen werden kann. Da dieser Prozess bei jedem Wechsel des Karussells durchgeführt wird und ein solcher Wechsel während einer Analyse erfolgen kann, ist der Bedienungsperson die Möglichkeit gegeben, die Zahl der Proben zu einem beliebigen Zeitpunkt zu ergänzen.

Die Kontrolle des automatischen Probenaufgabegerätes WI-SPTM durch die Bedienungsperson wird im weiteren durch «System Messages» ergänzt. Diese Angabe erlaubt eine rasche und sichere Eruiierung von Unregelmässigkeiten vor, während und nach der Probenaufgabe.

Die Resultate der vom Mikroprozessor ausgeführten Kontrollen werden aber nicht nur visuell der Bedienungsperson übermittelt, sondern gleichzeitig via Intellink™-System anderen Systemkomponenten verfügbar gemacht.

Die Konfiguration des Probenaufgabegerätes WISP mit zugeordnetem Mikroprozessor erlaubt, das Gerät als einzelnes Modul in eine schon bestehende HPLC-Kette einzugliedern, das Gerät in einem vollautomatisierten HPLC-System zu betreiben oder ein einfacheres System zu einem späteren Zeitpunkt auszubauen.

Leserdienst 35

Mess- und Regeltechnik

Elektronischer Vorwahlzähler CPB 512 für 24 V = , mit Speichermöglichkeit

Der neue Elesta-Rückwärtszähler in Schalttafelausführung 86×72 mm ist für eine Speisespannung von 24 V = ausgelegt. Bei einem Ausfall der Speisespannung speichert ein eingebauter Akku den Zählerstand über drei Tage. Die 9 mm hohe LED-Anzeige ist auch auf eine grosse Entfernung gut ablesbar. Eine einfache Programmierung über Stecker an der Zählerrückseite ermöglicht eine rasche Anpassung an das jeweilige Zählproblem. Die industrielle Konstruk-

tion und der Aufbau in modernster, störsicherer Schaltungstechnik erfüllt die hohen Forderungen des Maschinenbauers.

Die technischen Möglichkeiten wie Puls- oder Kontakt-Eingang, Zählgeschwindigkeit bis 10 kHz, Einzel- oder Repetierbetrieb, Torsteuerung, Relais- und kontaktloser Ausgang ergeben einfache Lösungen für verschiedene Anwendungsprobleme beim Zählen, Dosieren, Ablängen, Steuern und Überwachen.

Leserdienst 36

18 GHz Zähler von Eldorado

Der automatische Frequenzzähler Modell 989 misst Frequenzen von 20 Hz bis 18 GHz. Das Heterodynprinzip, Kammgenerator mit elektronisch abstimmbarem YIG-Filter, vereinigt hohe Messgeschwindigkeit mit grosser FM-Verträglichkeit.



Die Messwerte werden auf einer 11 stelligen, übersichtlich angeordneten Anzeige dargestellt. Die Auflösung ist zwischen 1 Hz und 10 KHz wählbar.

Die hohe Eingangsempfindlichkeit und ein hervorragender Überlastschutz (+ 33dBm Option) gewährleisten einen ausserordentlich breiten dynamischen Messbereich. Ein eingebautes Pegelmeter ermöglicht eine dauernde Überwachung des angeschlossenen Signals. Der robust gebaute Zähler erfüllt ausserdem mehrere MIL-Spezifikationen (Schock, Vibration usw.). Verschiedene Optionen, hochpräzise ofenstabilisierte Referenzoszillatoren sowie diverse I/O Interface für Programmierung und Datenausgabe ergänzen das Angebot.

Leserdienst 37

GTR 209/GTR 210 – eine neue Baureihe von Temperaturreglern mit digitaler Sollwerteinstellung

Die fortschreitende Entwicklung elektronischer Bauelemente und neue Erkenntnisse beim Einsatz von Temperaturreglern in Verbindung mit Kunststoffverarbeitungs-



maschinen haben dazu geführt, den bisher so bewährten Temperaturregler RO-8 durch eine neue Baureihe von Temperaturreglern abzulösen.

Kennzeichnend für die neuen Regler ist eine digitale Sollwerteinstellung und dadurch eine exakte reproduzierbare Einstellmöglichkeit des Sollwertes. Eine völlig neue Konstruktion des Sollwertvorgabebausteines hat es ermöglicht, die digitale Sollwerteinstellung auf dem Preisniveau einer analogen Sollwerteinstellung zu halten. Die Sollwerteinstellung ist 3 bzw. 3 1/2-stellig und bis 1 °C bzw. 0,1 °C genau.

Der Regler GTR 209 mit dem Messbereich 0...400 °C Fe-Konst, einem Schaltpunkt und Regelabweichungsanzeige ist ein in Technik und Preis neuer, massgeschneiderter Temperaturregler für den Einsatz an Kunststoffverarbeitungsmaschinen.



Frontansicht des Temperaturreglers GTR 210

Für höhere Anforderungen wurde der universelle Temperaturregler GTR 210 entwickelt. Er besitzt alle Eigenschaften des GTR 209. Durch eine Reihe von Ergänzungen und Zusatzeinrichtungen kann er an die verschiedenen, von der jeweiligen Anwendung her bestimmten Aufgaben, angepasst werden. Der GTR 210 wird eingesetzt bei Kunststoffverarbeitungsmaschinen, bei Verpackungsmaschinen, für Industrieöfen, bei Klimaschränken, bei Temperiergeräten, Wärmeöfen sowie im Anlagen- und Apparatebau. Der Regler ist als Zweipunkt- oder Dreipunktregler mit Relais- oder

Transistorausgang verfügbar. Er kann mit einer Doppelskala ausgerüstet werden; die Anzeige für Regelabweichung und Istwert ist dann umschaltbar. Zur Überwachung der Regelabweichung kann der GTR 210 mit 2 getrennt einstellbaren Grenzkontakten ausgerüstet werden.

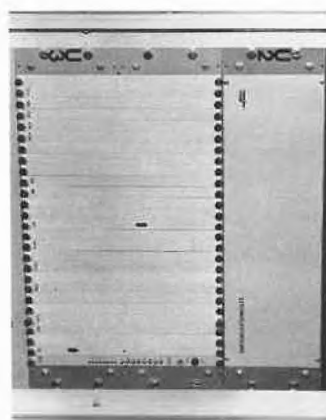
Für die gesamte Baureihe der neuen Regler wird das gleiche Gehäuse im Format 96 x 96 mm für Schalttafeleinbau verwendet. Der Geräteeinschub ist steckbar und dadurch ausserordentlich servicefreundlich.

Leserdienst 45

Eine neue Reihe kompakter, speicherprogrammierbarer Protokolliersysteme

Protokolliersysteme dienen zur Aufzeichnung von Ereignissen oder von Änderungen innerhalb einer Anlage, eines Systemes oder eines Prozesses. Applikationen mit Mikrorechnern gestatten die zeitfolgerichtige Aufzeichnung auch sehr schneller Abläufe.

Die neue Gerätereihe *Sesprint 110* überwacht je nach Ausbau bis zu 896 Statusmelder bzw. Eingänge. Jedem Eingang kann neben der Eingangsnummer ein Klartext mit je max. 48 Zeichen zugeordnet werden. In einem Zyklus von 10 ms wird der Status jedes Einganges mit dem Zustand des vorhergehenden Zyklus verglichen. Jede Veränderung wird mit Angabe der Eingangsnummer, der Zeit und des zugeordneten



In Normschrank eingebauter *Sesprint 117*

Klartextes ausgedruckt. Dem Text speziell zugeordnete Attribute (z.B. rote Schrift) gestatten Meldungen erster Priorität hervorzuheben.

Das auf den Benutzer zugeschnittene Programm ist in PROM geladen, während der vom Anwender selbst on-line veränderbare Klartext in RAM gespeichert wird. 10 verschiedene Bedienungskommandos erlauben dem Benutzer u.a. auch ein Zustandsabbild der Anlage ausgedruckt zu erhalten. Als Ausgabegerät sind alle für seriellen Datenverkehr geeigneten Druckgeräte mit Tastatureingabe verwendbar.

Leserdienst 46

Programmierter pH-Wert

Der pH-Wert ist bei vielen Prozessen eine der einflussreichen Variablen und muss gemessen und geregelt werden.

Muss der pH-Wert konstant gehalten werden, so ist das Problem einfach. Oft ist jedoch das Durchfahren eines pH-Programmes für den Prozessablauf wichtig. Dieses Programm soll dazu noch variierbar sein.

In Zusammenarbeit mit *Ciba-Geigy* Basel hat *Polymetron* ein pH-Programmgerät entwickelt. Das neue Ciba-Geigy-® *Dosacid*-Verfahren für die Kufenfärbung von Polyamid-Teppichen verlangt eine programmierte Absenkung des pH-Wertes, wozu das Polymetron-Programmgerät eingesetzt ist. Das pH-Programm kann durch Einstellung verschiedener Gradienten und Haltezeiten dem Prozess angepasst werden.

Das «System Ciba-Geigy» ist im Prinzip



bei allen Prozessen einsetzbar, die bei einem vorgegebenen pH-Programm ablaufen. Anpassungen an spezielle Forderungen der Prozesstechnik sind leicht möglich.

Leserdienst 47

Berichte, Informationen

Internationales Sprachrohr der Pflanzenschutzmittel-Hersteller

Der europäische Dachverband der in nationalen Verbänden vertretenen Hersteller von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln wurde 1960 mit Sitz in Brüssel unter der Kurzbezeichnung GEFAP gegründet. Durch die Aufnahme von Mitgliedsverbänden aus aussereuropäischen

Ländern wurde der Charakter einige Jahre später internationaler, so dass der Verband sich 1967 in GIFAP (Groupement International des Associations Nationales de Fabricants de Pesticides) umbenannte. Die Ausweitung des europäischen Verbandes war vor allem wegen der gesetzgeberischen Bemühungen für die Registrierung von Pflanzenschutzmitteln, deren Transporte

und der globalen Tätigkeit der UN-Behörden notwendig.

Die GIFAP-Mitglieder sind entweder eigenständige Organisationen oder Fachgruppen des Chemieverbandes ihres Landes. Im GIFAP sind heute 18 Länder vertreten, die über 650 Unternehmen repräsentieren und weltweit rund 90% aller Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel erzeugen.

gen. Zu ihnen gehören Belgien, Dänemark, die Bundesrepublik Deutschland, Frankreich, Grossbritannien, Italien, Niederlande, Österreich, Schweiz, Spanien und über eine gemeinsame Organisation Finnland, Norwegen und Schweden sowie die USA und Kanada, Israel und Japan. Auf der diesjährigen Generalversammlung in Frankfurt wurde Brasilien jüngstes Mitglied.

Aufgaben und Ziele

Das Ziel des GIFAP ist es, den weltweiten Einsatz von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln zu fördern und damit eine Verbesserung der Welternährungssituation und des Gesundheitszustandes der Bevölkerung zu erreichen, und zwar ohne schädliche Einflüsse auf Mensch, Tier und Umwelt. Dazu soll der sichere und sinnvolle Einsatz von Pflanzenschutzmitteln durch eine Zusammenarbeit mit allen Organisationen und Personen, die sich mit der Anwendung der Mittel und mit Problemen der Umwelt befassen, gefördert werden. Weiter will man die nationalen und internationalen Pflanzenschutzgesetze und Richtlinien harmonisieren und die Produzenten zu verantwortungsbewusster und normengerechter Herstellung der Mittel verpflichten.

GIFAP ist zum einen das Sprachrohr gegenüber nationalen Behörden, die sich mit Problemen von internationaler Bedeutung befassen, zum anderen das Sprachrohr seiner nationalen Verbände in internationalen Angelegenheiten der Herstellung und Anwendung von Pflanzenschutzmitteln. So

versteht sich GIFAP als Kontaktstelle, welche die Verbindung zu anderen Industriebereichen und Organisationen und Institutionen hält, mit denen Berührungspunkte bestehen und die über die Arbeit der Industrie ständig informiert sein müssen. Das gilt u.a. für internationale Organisationen wie FAO, WHO, das UNO-Umweltprogramm UNEP, UNIDO, OECD, EG, Europarat und die Pflanzenschutzorganisation für den europäischen und Mittelmeerraum (EPPO). Die Kontakte zur EG sind von besonderer Bedeutung, weil dort die wichtigsten Pflanzenschutzmittel-Hersteller ihren Standort haben.

1977 erhielt GIFAP den Status einer offiziellen Verbindungsstelle bei der FAO, so dass es dadurch möglich wird, an den Beratungen über Fragen der Spezifikationen, Rückstände und Toleranzen von Pflanzenschutzmitteln teilzunehmen. Da ebenfalls Arbeitsverbindungen zur WHO hergestellt werden konnten, ist es möglich, die Erfahrungen und Vorstellungen der Industrie in die Erörterungen einzubringen, so bei Fragen der Transportsicherung oder der Verwertung von zur Verfügung gestellten Produktdaten.

Organisation und Arbeitsgruppen

Die Geschäftsführung des GIFAP liegt beim Generaldirektor, der durch einen Technischen Direktor unterstützt wird. Oberstes Organ ist die einmal im Jahr abgehaltene Generalversammlung. Sie wählt aus dem Vorstand in dem jeder nationale Verband durch einen Repräsentanten vertreten ist, das fünfköpfige Exekutivkomitee

und daraus den Präsidenten und den Vizepräsidenten. Der GIFAP-Geschäftsführung stehen vier Arbeitsgruppen zur Seite, die ihrerseits von Komitees unterstützt werden, um das von der Generalversammlung festgelegte Arbeitsprogramm durchzuführen. Die Arbeitsgruppe I befasst sich mit gesetzgeberischen, gesundheitlichen, wissenschaftlichen und technischen Angelegenheiten. Ihr stehen Komitees zur Seite, die sich speziell mit Fragen der Ökologie, der Gesetzgebung, der Registrierung, der Toxikologie und der Landwirtschaft beschäftigen. Die Arbeitsgruppe II ist zuständig für die Bearbeitung wirtschaftlicher und statistischer Aufgaben, während das Anliegen der Arbeitsgruppe III die Öffentlichkeitsarbeit ist. Mit den Fragen des Transports von Pflanzenschutzmitteln befasst sich die Arbeitsgruppe IV. IC

Neuer Leiter des Pharmadienstes

Seit 1. November 1978 hat Herr Dr. Kurt Jaeggi die Leitung des Pharmadienstes der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie. Nach seinem Studienabschluss als Chemiker an der Universität Basel und zwei Stages in Basel betätigte er sich als Chemielehrer an der Allgemeinen Gewerbeschule in Basel. Darauf folgte während etwas mehr als zweier Jahre ein Aufenthalt an der University of Virginia (USA) sowie eine Tätigkeit bei einer amerikanischen Pharmafirma. Seit 1968 war Herr Dr. Jaeggi bei der Firma Givaudan in Dübendorf in der Forschung tätig. IC

Stellenanzeigen

An der Universität Bern ist auf 1. Oktober 1979 eine

Professur für Röntgen- kristallographie

zu besetzen. Die Lehrverpflichtungen umfassen Vorlesungen und Praktika für Studenten der Chemie und der Erdwissenschaften. Neben der Pflege eines unabhängigen Forschungsprogrammes wird die Mithilfe und Beteiligung bei strukturellen Arbeiten des chemischen und mineralogischen Institutes erwartet.

Bewerbungen mit Lebenslauf, Publikationsliste und einer Zusammenstellung der bisherigen Lehrtätigkeit sind bis 1. April 1979 an folgende Adresse zu richten:

**Erziehungsdirektion des Kantons Bern
Abteilung Hochschulwesen
Sulgeneckstrasse 70, 3005 Bern**



TECHNIKUM WINTERTHUR
INGENIEURSCHULE

Auf den 1. November 1979 ist an der Abteilung für Chemie je eine

Lehrstelle

für organische Chemie
sowie
für Verfahrenstechnik
zu besetzen.

Interessenten mit abgeschlossener Hochschulausbildung und mehrjähriger Praxis sind eingeladen, die für die Bewerbung notwendigen Unterlagen beim Direktionssekretariat anzufordern.

Die Bewerbungen sind bis 28. Februar 1979 der Direktion des Technikums Winterthur Ingenieurschule, Postfach, 8401 Winterthur, einzureichen.

Der Direktor des Technikums
B. Widmer

Forschung, Wissenschaft

Biochemische Aspekte des Alkoholismus*

J.P. von Wartburg**

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern

Abstract

The use of alcohol in our societies has many social and economic consequences and the abuse of this drug leads to various alcohol-related disabilities. As a result, research is warranted which will lead to a better understanding of the parameters underlying alcohol use and abuse. In recent years biological research has yielded much knowledge regarding the effects of ethanol on the body. Direct effects of the unmetabolised molecule are observed on the cell membranes, particularly of the central nervous system. Normal metabolism of ethanol occurs mainly via oxidation by alcohol dehydrogenase (ADH) present in the liver, which produces acetaldehyde and reduced coenzyme. The total activity of ADH in human liver varies considerably due to the occurrence of isoenzymes and of a genetic polymorphism. One variant enzyme, called "atypical", leads to higher ADH activities. Individuals carrying this variant show a slightly faster alcohol metabolism, leading to higher initial acetaldehyde concentrations in blood. Acetaldehyde is quite toxic and can provoke symptoms such as flushing, tachycardia and nausea. "Atypical" ADH prevails in Mongoloid races, presumably leading to the frequently observed hypersensitivity to alcohol in Orientals. Only 3–20% of individuals in Caucasian populations are carrier of the "atypical" enzyme and accordingly signs of hypersensitivity occur less frequently. Hence, the genetically determined enzyme patterns may represent an aversive factor with regard to alcohol consumption. On the other hand, regular intake of alcohol in spite of the unpleasant consequences may lead to an increased organotoxicity due to acetaldehyde in individuals with the "atypical" variant, as compared to "normal" individuals.

Seit Jahrtausenden macht der Mensch weltweit Gebrauch von alkoholischen Getränken. Getrunken und genossen wird Alkohol, weil er unser Gemüt und unsere Stimmung beeinflusst und nicht um Kalorien zu decken. In diesem Sinne ist Alkohol unsere legale Droge und nicht ein Volksnahrungsmittel. Der durchschnittliche Alkoholkonsum betrug in der Schweiz in den letzten Jahren 10 bis 11 Liter reinen Alkohol pro Kopf und Jahr. Die Konsumverteilung ist jedoch sehr ungleich. Ganze 90% der Bevölkerung (inkl. 11% Abstinenten) konsumieren nicht viel mehr als die Hälfte. Nur 10% trinken die andere Hälfte, oder gar eine Gruppe von Höchstkonsumenten (5%) bestreiten einen Drittel des Gesamtkonsums [1]. Die totalen Aufwendungen der Konsumenten für Produktion, Import

und Handel sind auf etwas über 4 Milliarden Schweizerfranken zu beziffern. Dem sind total etwa 1,3 Milliarden an Kosten für alkoholbedingte Todesfälle, Krankheit, Unfälle, verminderte Erwerbstätigkeit und Bekämpfung des Alkoholismus gegenüberzusetzen. Einem besseren Verständnis der soziokulturellen, psychologischen aber auch biologischen Faktoren, die das Trinkverhalten der Individuen bestimmen, kommt deshalb eine besondere Bedeutung zu. Für die Früherkennung und effiziente Behandlung alkoholbedingter Schädigungen sind zudem gute Kenntnisse der biochemischen Mechanismen Vorbedingung.

Die biochemischen Wirkungen von Äthanol auf den Organismus sind von komplexer Natur, und es gibt kaum einen Stoffwechsel, der davon nicht betroffen wäre [2–5]. Einerseits kennen wir eine Reihe von Wirkungen, welche wahrscheinlich auf das unveränderte Alkoholmolekül zurückzuführen sind. Dazu gehören bestimmte Effekte von Alkohol auf das Gehirn. So konnte kürzlich gezeigt werden, dass die Membranen von Neuronen unter der Einwirkung von Alkohol im Sinne einer Zunahme der Fluidität verändert werden.

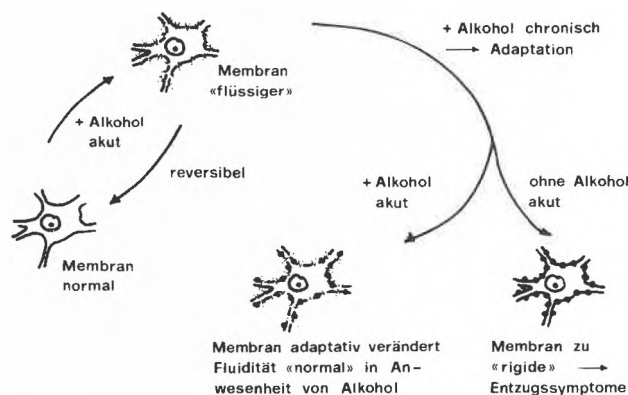


Abb. 1: Einfluss von Alkohol auf Membranen.

Dieser Prozess ist durchaus reversibel und verschwindet, sobald der Alkohol im Organismus abgebaut ist (Abb. 1). Wird Alkohol bei Versuchstieren jedoch chronisch verabreicht, wehrt sich das Gehirn gegen diesen ständigen Einfluss, indem es seine Membranen adaptativ verfestigt. Diese Anpassung führt dazu, dass

* Vortrag vor der Berner Chemischen Gesellschaft vom 6. 12. 78

** Prof. Dr. J. P. von Wartburg, Medizinisch-Chemisches Institut, Bülhlstrasse 28, CH-3000 Bern 9

trotz Anwesenheit von Alkohol die Membranen eine normale Fluidität und damit wiederum einen normalen Funktionsgrad erreichen [6,7]. Durch diese adaptative Veränderung kommt es also zu einer sogenannten Toleranz des Gehirns gegenüber den Wirkungen von Alkohol. Fällt in diesem Zustande der Alkohol weg, so muss das Gehirn mit den zu rigiden Membranen funktionieren. Man nimmt heute an, dass dies einen Grundmechanismus darstellen könnte, wie Entzugssymptome zustande kommen können.

Auf der andern Seite ist heute bekannt, dass die meisten Wirkungen mit Abbauprodukten des Alkohols zusammenhängen, also mit dem Alkoholstoffwechsel eng verbunden sind. Wir wollen uns deshalb kurz den Stoffwechsel von Äthanol im menschlichen Organismus vor Augen führen. Alkohol verteilt sich nach dem Trinken rasch im gesamten Körperwasser (etwa $\frac{2}{3}$ des Körpergewichtes) und wird im wesentlichen durch Oxidation in der Leber eliminiert. Die durchschnittliche Abbaurate beträgt 7 bis 12 g pro Stunde und entspricht einem stündlichen Abfall der Blutalkoholkonzentration von rund $0,15\text{‰}$. Für den ersten Oxidationsschritt ist vor allem die Leberalkoholdehydrogenase verantwortlich, wobei Acetaldehyd als Produkt entsteht und der Wasserstoff auf das oxidierte Coenzym NAD (Nicotinamid-adenin-dinucleotid) übertragen wird (Tabelle 1). Das Coenzym wird somit reduziert, und es fallen grosse Mengen von NADH an. Im zweiten Oxidationsschritt wird der gebildete Acetaldehyd hauptsächlich durch die Aldehyddehydrogenase in den Mitochondrien zu Acetat oxidiert. Die weitere Oxidation dieser Essigsäure braucht ihrerseits NAD als Coenzym. Da dieses von den Enzymen des Alkoholstoffwechsels jedoch in Beschlag genommen wird, kann die Leber das Acetat nicht mehr selber verbrennen, sondern gibt es an das Blut ab, von wo es durch periphere Gewebe aufgenommen und oxidiert wird.

Tabelle 1: Enzyme der Alkoholorxidation

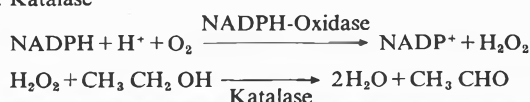
1. Alkoholdehydrogenase



2. Mikrosomales äthanoloxidierendes System



3. Katalase



Viele biochemische Auswirkungen des Alkoholkonsums beruhen nun darauf, dass für andere Enzyme im Intermediärstoffwechsel zuwenig NAD und zuviel NADH vorliegen. So wird dadurch die Bildung von Milchsäure gefördert, welche ihrerseits in der Niere zu einer Hemmung der Harnsäureausscheidung führt. Auf diese Weise kann durch Alkohol ein Gichtanfall pro-

voziert werden. Ebenso lässt sich die bekannte alkoholbedingte Leberverfettung biochemisch zwangslos erklären. Die Veränderung im Redoxzustand der Coenzyme führt zu einem verminderten Abbau der Fettsäuren, einer vermehrten Synthese derselben und einer Förderung der Veresterung von Fettsäuren mit α -Glycerophosphat zu Neutralfett. Zudem ist der Abtransport dieser Triglyceride als Lipoproteine aus der Leber infolge einer gestörten Synthese der Proteinkomponente beeinträchtigt.

Von Interesse sind auch die Enzymsysteme, welche neben der Alkoholdehydrogenase Äthanol zu Acetaldehyd zu oxidieren vermögen und nicht NAD als Coenzym brauchen. Es handelt sich dabei um das altbekannte Enzym Katalase bzw. um das kürzlich beschriebene mikrosomale äthanoloxidierende System (Tabelle 1). Währenddem dieses Enzymsystem im normalen Alkoholstoffwechsel nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint, könnte es nach chronischer Einnahme von Alkohol von grösserer Bedeutung werden. Im Gegensatz zu der Alkoholdehydrogenase, welche auch nach langzeitiger Einnahme von Alkohol unverändert bleibt, d.h. nicht induzierbar ist, stellt man fest, dass das mikrosomale äthanoloxidierende System durch chronische Alkoholfuhr erhöht wird, d.h. induzierbar ist. Es wird heute angenommen, dass durch Induktion dieses Enzymsystems eine Beschleunigung des normalen Alkoholstoffwechsels zustande kommen kann. Auf diese Art kann eine metabolische Toleranz zustande kommen, die erlaubt überdurchschnittliche Mengen von Alkohol zu oxidieren [8].

Acetaldehyd ist das erste Zwischenprodukt im Stoffwechsel von Äthanol und ist für eine Reihe toxischer Wirkungen verantwortlich zu machen [9,10]. Acetaldehyd stimuliert unter anderem die Ausschüttung von Catecholaminen, was zu Änderungen im Blutdruck, zur Mobilisierung von Glukose aus Glykogen oder von Fettsäuren aus dem Depotfett führen kann [11]. Weitere Symptome einer akuten Intoxikation mit Acetaldehyd sind Rötung im Gesicht, Kopfschmerzen, Schwindelgefühl, Beschleunigung des Pulses, Muskelschwäche und Müdigkeit. Neben diesen akuten Wirkungen hemmt Acetaldehyd die Synthese von Protein im Herzmuskel und könnte auf diese Weise an der alkoholischen Herzerkrankung beteiligt sein [12,13]. Ferner ist Acetaldehyd auch für das Auftreten von alkoholbedingten Hypovitaminosen hauptverantwortlich [14]. Während früher angenommen wurde, dass Vitaminmangel bei Alkoholikern vorwiegend auf eine einseitige vitaminarme Ernährung zurückzuführen sei, gibt es heute Beispiele, die zeigen, dass Acetaldehyd den Stoffwechsel von Vitaminen verändert. So wird die Phosphorylierung von Vitamin-B6 zum Coenzym sowie dessen Abbau durch Acetaldehyd gehemmt. Ähnliche Mechanismen stehen für den Mangel an der Coenzymform von Thiamin zur Diskussion [15].

Die Konzentration von Acetaldehyd im Blut, die bei einem Individuum während der Oxidation von Alkohol

auftritt, ist in Anbetracht der grossen Toxizität dieses Zwischenproduktes von besonderer Bedeutung. Eine Reihe von neueren Untersuchungen zeigt, dass der Blutacetaldehyd von einem Individuum zum andern, aber auch zwischen Rassen beträchtlich variieren kann. Wir wollen deshalb im folgenden die Mechanismen erläutern, die zu diesen individuellen sowie ethnischen Unterschieden führen.

Zunächst wäre die grosse Variabilität der Aktivität der Alkoholdehydrogenase in Menschenleber anzuführen, wie sie von mehreren Forschergruppen beobachtet worden ist [16–19]. Diese biochemische Individualität lässt sich durch das Vorliegen von Isoenzymen und Enzypolymorphismen erklären (Abb.2). Drei autosomale Genloci (ADH_1 , ADH_2 und ADH_3) codieren die Struktur von drei Typen von Untereinheiten (α , β , γ) [20–23]. Diese kombinieren zu den aktiven, dimeren Isoenzymen, die sich in ihren katalytischen Eigenschaften vor allem in der Substratspezifität unterscheiden.

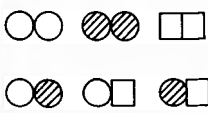
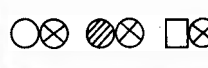
Gen Locus	Untereinheit	Multiple Molekulare Formen
1 2 3	α	Isoenzyme 
	β	
	γ	
Allel 1 2	β_1 "normal"	Polymorphismen → zusätzliche "atypische" Isoenzyme 
Allel 2	β_2 "atypisch"	

Abb.2: Aufbau der Isoenzyme der Alkoholdehydrogenase aus Menschenleber.

Ferner lassen sie sich infolge verschiedener isoelektrischer Punkte elektrophoretisch und chromatographisch trennen. An den Loci ADH_2 und ADH_3 kommen zudem zwei allele Gene vor, welche durch Synthese von verschiedenen Untereinheiten (β_1 und β_2 bzw. γ_1 und γ_2) zu je einem Polymorphismus führen. Wir haben zeigen können, dass sich die «normale» Untereinheit β_1 von der «atypischen» Untereinheit β_2 in ihrer Primärstruktur unterscheidet. In der Untereinheit β_2 ist im coenzymbindenden Teil des Enzyms ein Alaninrest durch einen Prolinrest substituiert [24,25]. Ähnlich wie beim Sichelzellhämoglobin führt diese Mutation zu einer drastischen Veränderung der funktionellen Eigenschaften. Isoenzyme, welche die «atypische» Untereinheit enthalten, sind gegenüber den «normalen» Isoenzymen durch eine bedeutend höhere Aktivität sowie durch ein tieferes pH-Optimum charakterisiert [26,27].

Einem genetischen Modell entsprechend können wir bezüglich Alkoholdehydrogenase beim Menschen 9

Genotypen unterscheiden: 3 homozygote «normale», 3 heterozygote «atypische» und 3 homozygote «atypische». Je nach Genotyp können insgesamt 6, 10 oder 15 dimere Isoenzyme durch Kombination der verschiedenen Untereinheiten gebildet werden (Abb.3). Unsere

	ADH_1	ADH_3		
		1	1–2	2
ADH_2	1	6	10	6
	1–2	10	15	10
	2	6	10	6

Abb.3: Isoenzyme der Alkoholdehydrogenase bei verschiedenen Genotypen. ADH_1 , ADH_2 , ADH_3 sind die 3 Genloci für Alkoholdehydrogenase. 1 bzw. 2 sind homozygote, 1–2 sind heterozygote Typen. Die Zahlen geben die Anzahl Isoenzyme der Alkoholdehydrogenase an.

Untersuchungen zeigen, dass es sich bei den «atypischen» Individuen in der Schweiz um Heterozygote handelt, die eine grosse Variabilität der Alkoholdehydrogenase-Aktivität aufweisen. Die Frequenz der «atypischen» Enzymvariante variiert je nach Bevölkerung stark. So finden wir bei Populationen der weissen Rasse Frequenzen von 3 bis 20% [3]. Demgegenüber prädominiert das «atypische» Enzym mit 80 bis 90% in Japan und stellt bei mongoliden Rassen quasi das normale Enzym dar [28–31].

Misst man die Alkoholdehydrogenase bei Trägern des normalen Enzyms, so findet man ungefähr zwei internationale Einheiten pro Gramm Leber. Dieser Aktivität entspricht die normalerweise in vivo gemessene Oxidationsrate von 7 bis 10 g Alkohol pro Stunde. Bei Trägern der «atypischen» Variante streut die Aktivität stark und beträgt bis vier mal mehr. Untersucht man die Eliminationsrate bei atypischen Individuen so findet man – nicht wie man erwarten könnte – eine viermal höhere Abbaurate, sondern einen Wert von 10 bis 12 g Alkohol pro Stunde. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass bei diesen Individuen die Oxidation des gebildeten Wasserstoffes für die gesamte Abbaurate geschwindigkeitsbegrenzend wird. Deshalb unterscheidet sich die Blutalkoholkurve eines «atypischen» Individuums auch während der Eliminationsphase nur relativ wenig von derjenigen eines «normalen» (Abb.4). Trotzdem ist es in zwei Studien gelungen, entsprechende Rassenunterschiede nachzuweisen [32,33]. Danach oxidieren Europide (Kaukasier) mit entsprechend tiefen Genfrequenzen für atypische Alkoholdehydrogenase im Durchschnitt 100 mg Äthanol pro kg Körpergewicht und Stunde, während Chinesen

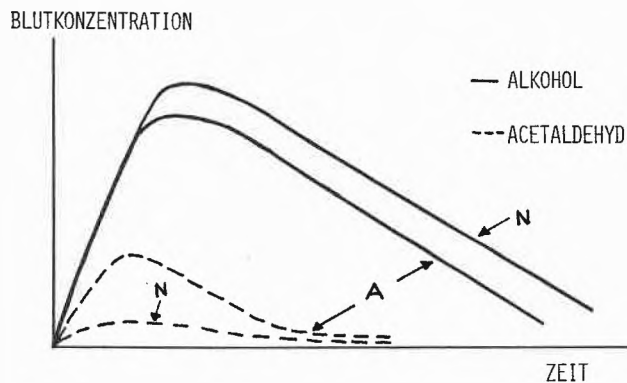


Abb. 4: Blutalkohol- und Blutacetaldehyd-Kurven nach dem Trinken von Alkohol bei Individuen mit «atypischer» (A) und «normaler» (N) Leber-Alkoholdehydrogenase.

137, Eskimos 140–150 und amerikanische Indianer als Mongolide mit hoher Genfrequenz für das atypische Enzym 183 mg pro kg und Stunde abbauen. Bei Mongoliden ist ferner gezeigt worden, dass viele Individuen bereits nach Einnahme von kleinen Mengen Alkohol zum «flushing syndrome» neigen [34–36]. Bei Kaukasiern ist dieses Phänomen relativ selten zu beobachten. Die auftretenden Symptome sind die typischen Folgen einer Acetaldehydintoxikation. Dementsprechend konnten bei diesen Individuen mit Zeichen einer Alkoholunverträglichkeit erhöhte Blutacetaldehydspiegel nachgewiesen werden [37–40], wie sie sonst nur bei Patienten nach Behandlung mit Antabus und Einnahme von Alkohol gefunden werden [41].

Wenn wir uns den möglichen Folgen des beschriebenen Polymorphismus der Alkoholdehydrogenase zuwenden, ist zu erwarten, dass sie durch die Wirkungen eines erhöhten Acetaldehydspiegels im Blut bedingt sind. Die akuten Symptome beeinträchtigen das Wohlbefinden stark und können zu einer eigentlichen Überempfindlichkeit gegen Alkoholisierung und damit zu einer Aversion gegen Alkohol führen. Inwiefern solche Faktoren direkt dazu beitragen, dass grosse Teile unserer Bevölkerung nur sehr wenig Alkohol trinken, ist jedoch noch nicht abgeklärt. Im Tiermodell zeigt es sich, dass Rattenstämme mit hoher Alkoholpräferenz während der Alkoholorxidation tiefere Acetaldehydspiegel aufweisen als Rattenstämme mit Aversion gegen Alkohol [42]. Auch ist die Alkoholdehydrogenaseaktivität bei den alkoholbevorzugenden Tieren wesentlich tiefer als bei den Tieren mit Aversion [43]. Es liegt somit die paradoxe Situation vor, wo das Vorliegen einer aktiveren Enzymvariante (durch beschleunigte Bildung eines toxischen Zwischenproduktes) zu einer verminderten Toleranz gegenüber dem Substrat führt. Wird andererseits Alkohol trotzdem regelmässig getrunken, so ist mit einer entsprechenden Verstärkung der Organotoxizität zu rechnen.

Im Zusammenhang mit den beschriebenen individuellen Unterschieden im Blutacetaldehydspiegel ist die

postulierte Bildung von pharmakologisch aktiven Alkaloiden durch eine Pictet-Spengler-Kondensation von Acetaldehyd mit biogenen Aminen von besonderem Interesse [44–46]. Monoamine wie Dopamin, Noradrenalin oder Serotonin dienen im Gehirn als Neurotransmittoren, indem sie als Überträger eines Nervenreizes von einem Neuron auf das nächste wirken. Tetrahydroisoquinoline können durch Kondensation von Catecholaminen mit Acetaldehyd gebildet werden. Der Abbau der biogenen Amine erfolgt zum grossen Teil durch oxidative Desaminierung durch das Enzym Monoaminoxidase, wobei biogene Aldehyde als Produkte gebildet werden (Abb. 5). Diese wiederum kön-

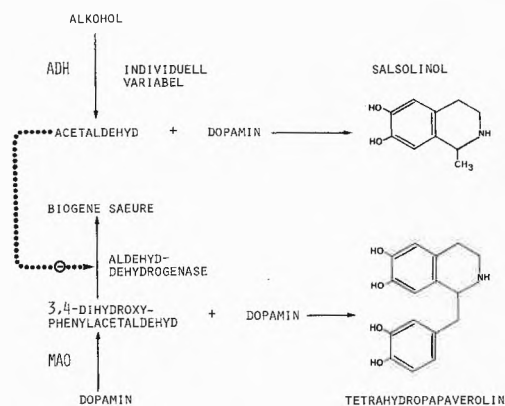


Abb. 5: Mögliche Wege zur Bildung von Alkaloiden (Tetrahydroisoquinoline).

nen durch die Aldehyddehydrogenase zu den entsprechenden Säuren oxidiert werden. Dabei handelt es sich um dasselbe Enzym, welches den vom Alkoholstoffwechsel anfallenden Acetaldehyd umsetzt. Die Anwesenheit von Acetaldehyd könnte den Abbau der biogenen Aldehyde hemmen, so dass es auch zur Kondensation biogener Aldehyde, z. B. des Dopamins mit dem biogenen Amin, selbst unter Bildung von Tetrahydropapaverolin kommen könnte. Beim Menschen sind solche Alkaloide jedoch erst im Harn nachgewiesen worden [47], und es ist noch ungewiss, ob sie während der Alkoholorxidation auch im Gehirn gebildet werden können. Hingegen konnte an Ratten gezeigt werden, dass die direkte Verabreichung von solchen Alkaloiden in die Gehirnflüssigkeit dazuführt, dass die so behandelten Tiere in der freien Wahlsituation wesentlich mehr Alkohol trinken als entsprechende Kontrolltiere [48]. Erstaunlicherweise ist dieser Effekt auch noch mehrere Monate nach einer einmaligen Behandlung feststellbar. Es wird heute angenommen, dass diese Alkaloide als «falsche Neurotransmittoren» wirken. Inwiefern die Bildung solcher Alkaloide mit dem Auftreten von Toleranz und physischer Abhängigkeit, oder den bei Alkoholikern zu beobachtenden Entzugssymptomen in Zusammenhang gebracht werden können, ist allerdings heute noch unklar.

Literaturverzeichnis

- 1 P. Wüthrich und H. Hausheer: Der schweizerische Alkoholkonsum, Forschungsbericht (SFA, Lausanne 1977).
- 2 J.-P. von Wartburg: Biochemie der Alkoholintoxikation und des Alkoholismus in: Sucht und Missbrauch, Steinbrecher, W. & Solms, H. (Herausgeber), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, p. II 78ff., 1975.
- 3 J. P. von Wartburg: The Metabolism of Alcohol in Normals and Alcoholics: Enzymes, In: Kissin and Begleiter, The Biology of Alcoholism Vol. I, p. 63, Plenum Press, New York 1971.
- 4 H. Wallgren and H. Barry: Actions of Alcohol, Vol. I, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1970.
- 5 Charles S. Lieber: Metabolic Aspects of Alcoholism, New York, MTP Press Limited, 1977.
- 6 J. H. Chin and D. B. Goldstein: Drug tolerance in biomembranes: a spin label study of the effects of ethanol. Science 196 (1977) 684.
- 7 J. H. Chin and D. B. Goldstein: Mol. Pharmacol. 13 (1977) 435.
- 8 M. A. Korsten, S. Matsuzaki, L. Feinman and C. S. Lieber: High blood acetaldehyde levels after ethanol administration in alcoholics. N. Engl. J. Med. 292 (1975) 386.
- 9 M. J. Walsh: Role of acetaldehyde in the interactions of ethanol with neuroamines, In: M. K. Roach, W. M. McIsaac and P. J. Creaven, eds. Biological Aspects of Alcohol, Austin and London: Univ. of Texas Press, p. 233, 1977.
- 10 K. O. Lindros: Acetaldehyde-its metabolism and role in the actions of alcohol, from Res. Advances in Alcohol and Drug Problems, Vol. 4, Eds. Y. Israel, F. B. Glaser, H. Kalant, R. E. Popham, W. Schmidt and R. G. Smart, Plenum Publ. Corp., 111, 1978.
- 11 N. R. Eade: J. Pharmacol. Exp. Ther. 127 (1959) 29.
- 12 S. S. Schreiber, K. Briden, M. Oratz and M. A. Rothschild: J. Clin. Invest. 51 (1972) 2808.
- 13 S. S. Schreiber, M. Oratz, M. A. Rothschild, F. Reff and C. Evans: J. Molec. Cell. Cardiol. 6 (1974) 207.
- 14 R. L. Veitch, L. Lumeng and T. K. Li: J. Clin. Invest. 55 (1975) 1026.
- 15 H. Baker, O. Frank, R. K. Zitterman, K. Rajan, W. Hoove and C. M. Leevy: Am. J. Clin. Nutr. 28 (1975) 1377.
- 16 J. P. von Wartburg, J. L. Bethune and B. L. Vallee: Biochemistry 3 (1964) 1775.
- 17 K. Moser, J. Papenberg and J. P. von Wartburg: Enzym. Biol. clin. 9 (1968) 447.
- 18 T. M. Schenker, L. J. Teeple and J. P. von Wartburg: Eur. J. Biochem. 24 (1971) 271.
- 19 T. K. Li and L. J. Magnes: Biochem. Biophys. Res. Comm. 63 (1975) 202.
- 20 M. Smith, D. A. Hopkinson and H. Harris: Ann. Hum. Genet. 34 (1971) 25.
- 21 M. Smith, D. A. Hopkinson and H. Harris: Ann. Hum. Genet. 35 (1972) 243.
- 22 M. Smith, D. A. Hopkinson and H. Harris: Ann. Hum. Genet. 36 (1973) 401.
- 23 M. Smith, D. A. Hopkinson and H. Harris: Ann. Hum. Genet. 37 (1973) 49.
- 24 D. Berger, M. Berger and J. P. von Wartburg: Eur. J. Biochem. 50 (1974) 215.
- 25 A. M. Dubied, J. P. von Wartburg, D. P. Bohlken and V. B. Plapp: J. Biol. Chem. 252 (1977) 1464.
- 26 J. P. von Wartburg, J. Papenberg and H. Aebi: Can. J. Biochem. 43 (1965) 889.
- 27 J. P. von Wartburg and P. M. Schürch: Ann. N. Y. Acad. Sci. 151 (1968) 936.
- 28 G. Stamatoyannopoulos, S. H. Chen and M. Fukui: Amer. J. Hum. Genet. 27 (1975) 789.
- 29 M. Fukui and C. Wakasugi: Jap. J. Legal Med. 26 (1972) 46.
- 30 S. Ogata and M. Mizohata: Jap. J. Stud. Alcohol 8 (1973) 33.
- 31 S. Tsukamoto: Jap. J. Stud. Alcohol 8 (1973) 10.
- 32 P. Fenna, L. Mix, O. Schäfer and J. A. L. Gilbert: Canad. Med. Assoc. J. 105 (1971) 472.
- 33 E. T. Reed, H. Kalant, R. J. Gibbins, B. M. Kapur and J. G. Rankin: Canad. Med. Assoc. J. 115 (1976) 851.
- 34 P. H. Wolff: Science 175 (1972) 449.
- 35 P. H. Wolff: Amer. J. Hum. Genet. 25 (1973) 193.
- 36 J. A. Ewing, B. A. Rouse and E. D. Pellizzari: Amer. J. Psychiatry 131 (1974) 206.
- 37 Y. Mizoi and N. Ohga: Jap. J. Legal Med. 17 (1963) 9.
- 38 M. Kinoshita: Japan. J. Stud. Alcohol 9 (1974) 1.
- 39 J. Jiri: Japan, J. Stud. Alcohol 9 (1974) 35.
- 40 Y. Mizoi, T. Tatsuno, J. Jiri, T. Kijima, S. Fujiwara, J. Adachi, T. Katajama and S. Hishida: Int. Med. Symp. on Alcohol and Drug Dependence, ICAA, Tokyo and Kyoto, Japan, 21.-26. August, Abstr. I-V, 1977.
- 41 A. M. Sauter, D. Boss and J. P. von Wartburg: J. Stud. Alc. 38 (1977) 1680.
- 42 C. J. P. Eriksson: Biochem. Pharmacol. 22 (1973) 2283.
- 43 T. Koivula, M. Koivusalo and K. O. Lindros: Biochem. Pharmacol. 24 (1975) 1807.
- 44 K. Blum: Alcohol and Opiates: Neurochemical and Behavioral Mechanisms, Academic Press, New York 1977.
- 45 L. R. Meyerson, K. D. McMurtrey and V. E. Davis: Neurochemical Research 3 (1978) 239.
- 46 G. Cohen: Biochem. Pharm. 25 (1976) 1123.
- 47 M. Sandler, S. Bonham Carter, K. R. Hunter and G. M. Stern: Nature 241 (1973) 439.
- 48 R. D. Myers: Clin. and Exp. Research 2, No. 2 (1978) 145.

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.

Simultanbestimmung von Hydroxyl- und Epoxidgruppen in Epoxidharzen

R. Kerker und M. Störi *
Ciba-Geigy AG, Basel

Abstract

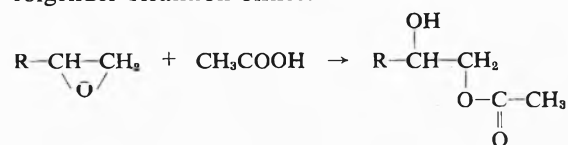
A simultaneous titrimetric determination of the epoxy- and hydroxyl group in epoxyresins is given. After reaction of the resin with acetyl bromide and hydrolysis of the unreacted acetylation agent the residual hydrobromic acid and acetic acid are titrated simultaneously. The acetylation is carried out in N,N-dimethylacetamide as an excellent solvent even for longer chained resins. The method shows a good reproducibility for hydroxyl equivalents down to about 0,3 equivalents per kilogram.

Zusammenfassung

Es wird eine massanalytische Methode zur simultanen Bestimmung von Epoxid- und freien Hydroxylgruppen in Epoxidharzen beschrieben. Die simultane Titration von Bromwasserstoffsäure und Essigsäure erfolgt nach Umsetzung des Harzes mit Acetyl bromid und Hydrolyse des überschüssigen Reagens. Die Acetylierung erfolgt in N,N-Dimethylacetamid, welches sehr gute Lösungseigenschaften auch für länger-kettige Harze aufweist. Die Methode zeigt eine gute Reproduzierbarkeit auch bei Hydroxyläquivalenten bis hinunter zu ungefähr 0,2 Äq/kg.

Einleitung

Es ist bekannt, dass bei der Kinetik zur Härtung von Epoxidharzen der Hydroxylgehalt eine wichtige Grösse darstellt. Eine streng selektive Erfassung der freien Hydroxylgruppe durch Acetylierung ist nicht möglich, da der vorhandene Essigsäureüberschuss vor allem bei erhöhter Acetylierungstemperatur den Oxiranring nach folgender Reaktion öffnet:



Die entstandene Hydroxylgruppe reagiert in bekannter Weise mit dem Acetanhydrid. Da die Aufspaltung des Oxiranringes in Gegenwart von Essigsäure nur langsam erfolgt, fällt diese Methode für die Ermittlung des gesamten Hydroxyläquivalentes ausser Betracht.

Die freie Hydroxylgruppe wurde bisher in den meisten Fällen als Differenz aus Gesamtveresterungsäquivalent und Epoxidgehalt errechnet. Eine Zusammenfassung dieser Methoden, welche auf Ringöffnung mittels Pyridinhalogenid und Acetylierung mit Acetanhydrid beruhen, wurde von A. Bring und Fr. Kadleček [1] pu-

bliziert. Ein wesentlicher Nachteil dieser Methoden besteht darin, dass die Ermittlung der freien Hydroxylgruppe aus dem Gesamtveresterungsäquivalent nach Ringöffnung und dem gesondert bestimmten Epoxidgehalt rechnerisch erfolgt. Dabei wirken sich Fehler, welche aus zwei getrennten Titrationen mit unterschiedlichen Titranten entstehen können, auf die Genauigkeit des Ergebnisses nachteilig aus. Die zur quantitativen Acetylierung benötigte erhöhte Reaktionstemperatur von 90 bis 100°C kann bei einzelnen Epoxiden eine mehr oder weniger starke Braunfärbung verursachen. Diese gelegentlich intensive Verfärbung des Reaktionsgemisches, eine nicht bekannte Reaktion zwischen Epoxidharz und Pyridin, steht in unmittelbarem Zusammenhang mit den Streuwerten für den Hydroxylgehalt.

J. Mitchell und D. M. Smith [2] erfassen die freie Hydroxylgruppe durch Veresterung mit Essigsäure und Bortrifluorid als Katalysator und bestimmen das Reaktionswasser nach Karl Fischer. Die selektive Anwendung der Veresterung in Gegenwart der Epoxidgruppierung gelingt deshalb nicht, weil zur quantitativen Veresterung eine Reaktionstemperatur von mindestens 60°C erforderlich ist, bei solchen Bedingungen gleichzeitig aber auch der Oxiranring durch die überschüssige Essigsäure bereits mit nicht mehr zu vernachlässigender Geschwindigkeit geöffnet wird. Verschiedene Arbeiten zur Erfassung des aktiven Wasserstoffes basieren auf der Verwendung von Lithium-Aluminium-Hydrid [3-5]. Die meisten dieser Vorschriften sind modifizierte Zerewitinow-Methoden und erfordern entsprechende gasvolumetrische Ausrüstungen. G. A. Stenmark und F. T. Weiss [6] zeigen nach dieser Methode die Selektivität der Hydroxylbestimmung neben Epoxidgruppen in Kondensationsprodukten von Epichlorhydrin mit Polyolen verschiedener Kettenlängen.

Ein titrimetrisches Verfahren mit elektrometrischer Endpunktsindikation [7] umgeht den für die nichtserienmässige Analyse oft unwirtschaftlichen apparativen Aufwand einer gasvolumetrischen Analyse. Wir haben versucht, in Anlehnung an die Arbeit von D. E. Jordan [8], Lithium-Aluminium-Hydrid durch das weniger basische und damit gegenüber Aldehyden, Ketonen, Estern, Aminen und Äthoxygruppen spezifische Lithium-Aluminium-Amid zu ersetzen. Die An-

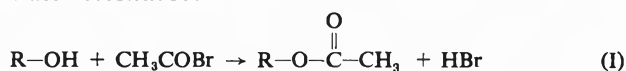
* Korrespondenzadresse: Dr. M. Störi, Zentrale Analytik, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

wendung dieses Titranten auf Epoxidharze ergab durchwegs schleppende Endpunktsanzeigen. Der erhebliche Aufwand für die Herstellung des Reagens und dessen beschränkte Haltbarkeit ermöglichen im Falle von vorwiegend Einzelanalysen keinen wirtschaftlich vertretbaren Einsatz der Methode.

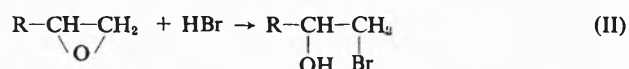
Methodik

Da bei der selektiven Erfassung der Hydroxylfunktion ein Angriff auf den Oxiranring aus experimentellen Gründen kaum gänzlich auszuschliessen ist, und vor allem bei sehr niedrigen Hydroxylgehalten bereits zu erheblichen Fehlern führen kann, haben wir unsere Anstrengungen auf eine einfach zu handhabende Acetylierungsmethode ausgerichtet, welche eine rasche Öffnung des Oxiranringes gewährleistet und die Hydroxyl- und Epoxidfunktion durch eine Simultantitration erfasst. Da bekanntlich Spuren von Halogenwasserstoffsäure die Ringöffnung beschleunigen, verspricht die Verwendung von Acetylhalogenid als Acetylierungsreagens gegenüber Acetanhydrid Vorteile. Die Simultantitration von Hydroxyl- und Epoxidgruppe basiert auf folgenden gleichzeitig ablaufenden Reaktionen:

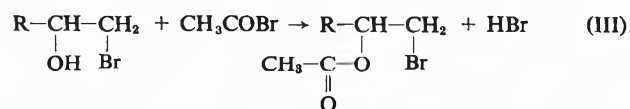
1. Acetylierung der freien Hydroxylgruppen mit Acetylbromid unter Freisetzung von 1 Äquivalent Bromwasserstoffsäure:



2. Öffnung des Oxiranringes in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure unter Anlagerung von Bromwasserstoffsäure:



3. Acetylierung der Bromhydrinverbindung mit Acetylbromid unter Freisetzung von 1 Äquivalent Bromwasserstoffsäure:



Nach anschliessender Verseifung des nichtverbrauchten Acetylbromids mit Pyridin/Wasser werden Bromwasserstoffsäure und Essigsäure zweistufig mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung titriert. Aus der Differenz der beiden Säuren zu den entsprechenden Säuren des direkt verseiften Acetylierungsreagens lassen sich Hydroxyl- und Epoxidäquivalent der Probe berechnen.

Von den geprüften Lösungsmitteln eignet sich N,N-Dimethylacetamid, sowohl bezüglich Löslichkeit der Epoxidharze, als auch im Verhalten gegenüber dem Acetylierungsmittel bestens.

Experimentelles

Reagenzien:

Acetylbromid, puriss. N,N-Dimethylacetamid, puriss. Fluka, Art. Nr. 38840. Methanol, absolut z. A., Merck, Art. Nr. 6009. Molekularsieb 4 Å, Perlform ca. 2 mm, Merck, Art. Nr. 5708. 0,5 N Kaliumhydroxid in Äthanol. Pyridin, puriss. Fluka, Art. Nr. 82702.

1. N,N-Dimethylacetamid, Wassergehalt < 0,02 %

Molekularsieb bei ca. 300 °C 2 Stunden aktivieren, und ca. 20 g zu 1000 ml Dimethylacetamid geben und verschlossen über Nacht stehen lassen.

2. Acetylierungsreagens

15,0 ml Acetylbromid mit ungefähr 100 ml N,N-Dimethylacetamid, wasserfrei lösen, dann 1–2 ml Methanol zusetzen und mit N,N-Dimethylacetamid auf 500 ml stellen. Das Reagens ist, gut verschlossen, mehrere Stunden haltbar, muss jedoch täglich frisch hergestellt werden. Der Zusatz von Methanol erzeugt die zur Initialisierung der Epoxidringöffnung erforderliche Menge Bromwasserstoffsäure und beschleunigt die Reaktion, vor allem bei Harzen mit sehr kleinen Hydroxylgehalten.

Kontrolle des Wirkungswertes:

20,00 ml Acetylierungsreagens mit 50 ml absolutem Methanol versetzen und nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten 5 ml Pyridin/Wasser (1 + 1) zugeben und dann potentiographisch titrieren.

Die Differenz zwischen 1. und 2. Potentialsprung entspricht der im Acetylierungsgemisch anfänglich vorhandenen freien Essigsäure. Sie soll nicht mehr als ca. 1–2 ml betragen. Dies entspricht einem Wirkungswert des Acetylierungsgemisches von 80–90 % der Theorie. Vgl. Grafik: «Titrationsbeispiel».

Ausführung

Eine in Summe Epoxid und Hydroxyl 3,0–3,5 mVal entsprechende Menge Prüfsubstanz (*W*, g) in die im Exsikkator nachgetrockneten 200 ml Schliffenmeyerkolben einwiegen. Nach Zugabe von 20,00 ml Acetylierungsreagens den Kolben mit einem Schliffstopfen verschliessen und das Gemisch auf einem Magnetrührer rühren, bis die Substanz gelöst ist. Nötigenfalls ist das Harz vorgängig mit N,N-Dimethylacetamid warm zu lösen.

Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde bei Raumtemperatur den Überschuss an Acetylierungsreagens mit 5 ml Pyridin/Wasser (1 + 1) während 15 Minuten bei Raumtemperatur verseifen. Das Reaktionsgemisch mit ca. 50 ml Aceton in einen Titrierbecher überspülen und potentiographisch titrieren. Gleichzeitig unter analogen Bedingungen eine Blindprobe mitführen.

Die Titration wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Gerät: Potentiograph Metrohm E 536

Elektrode: Glas, kombiniert Metrohm EA 120

Titrant: 0,5 N Kaliumhydroxydlösung in Äthanol

Auswertung des Potentiogramms:**Harzprobe:**Verbrauch bis 1. Potentialsprung: A_1 mlVerbrauch bis 2. Potentialsprung: A_2 ml**Blindprobe:**Verbrauch bis 1. Potentialsprung: B_1 mlVerbrauch bis 2. Potentialsprung: B_2 ml**Berechnung:**

$$\frac{(B_1 - A_1) \cdot 0,5}{W} = \text{Äquivalent Epoxid/kg Harz}$$

$$\frac{(B_2 - A_2) - 2 \cdot [(B_1 - A_1)] \cdot 0,5}{W} = \text{Äquivalent freies Hydroxyl/kg Harz}$$

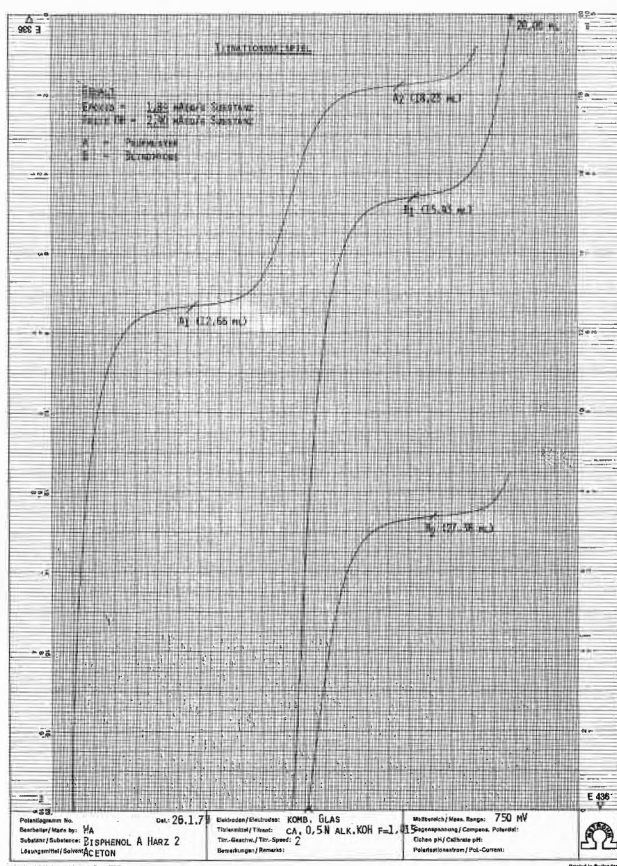
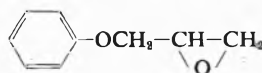


Abb. 1: Titrationsbeispiel

Resultate

In Tabelle 1 sind die durch Simultantitration an Standardgemischen von Phenylglycidyläther und Glycerin-1,3-di-p-tolyläther ermittelten Epoxid- und Hydroxyl-äquivalente zusammengestellt.

Reinheit der Einzelkomponenten:

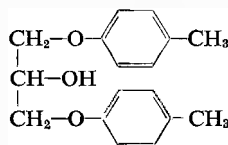


Phenylglycidyläther

(Umsetzung mit Tetraäthylammoniumbromid)

gefunden: 6,66 Äq/kg; $s = 0,01$ Äq/kg, $N = 6$ (95 % Niveau)

Theorie: 6,66 Äq/kg



Glycerin-1,3-di-p-tolyläther

(Acetylierung mit Acetyl bromid)

gefunden: 3,66; 3,67 Äq/kg

Theorie: 3,67 Äq/kg

Tabelle 1: Abmischungen Phenylglycidyläther/Glycerin-1,3-di-p-tolyläther

Gemische (Theorie)		Gemische (gefunden) Äq/kg			
Epoxid	Hydroxyl	Epoxid	Δ abs.	Hydroxyl	Δ abs.
6,22	0,25	6,16	-0,06	0,22	-0,03
6,12	0,30	6,07	-0,05	0,30	$\pm 0,0$
5,95	0,39	5,89	-0,06	0,40	+0,01
4,07	1,43	4,03	-0,04	1,41	-0,02
3,20	1,91	3,16	-0,04	1,92	+0,01
3,05	1,99	3,00	-0,05	2,02	+0,03
2,46	2,31	2,38	-0,08	2,31	$\pm 0,00$
2,27	2,42	2,24	-0,03	2,43	+0,01
1,36	2,92	1,32	-0,04	2,94	+0,02
0,82	3,22	0,79	-0,03	3,23	+0,01
Abweichung		Abweichung			
$\bar{\Delta} = -0,05$ abs.		$\bar{\Delta} = +0,015$ abs.			

Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde an Bisphenol A-Harzen (IV) verschiedener Kettenlängen geprüft und ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

Diskussion von Methode und Resultaten

Der generelle Vorteil der vorgestellten Methode besteht in der simultanen Erfassung von Epoxid- und Hydroxylgruppen innerhalb weiter Grenzen. Die Bestimmung kann, auch an Einzelproben oder Kleinserien zeitökonomisch durchgeführt werden und kommt ohne mühsam herzustellende luftempfindliche Reagenzien und entsprechenden apparativen Aufwand aus. Acetylchlorid als Acetylierungsmittel hat gegenüber Acetylchlorid den Vorteil vernünftiger Reaktionszeiten schon bei Raumtemperatur. Damit erübrigt sich auch eine Berücksichtigung der Flüchtigkeit des Acetylierungsmittels bei höheren Temperaturen. Dementsprechend ist auch die Standardabweichung der ebenfalls untersuchten Variante mit Acetylchlorid beträchtlich höher. Die Verwendung von Acetylhalogenid als Acetylierungsreagens gewährleistet, im Gegensatz zu dem gebräuchlichen Acetanhydrid, nicht nur eine rasche Öffnung des Oxiranringes, es ermöglicht eine vernünftige

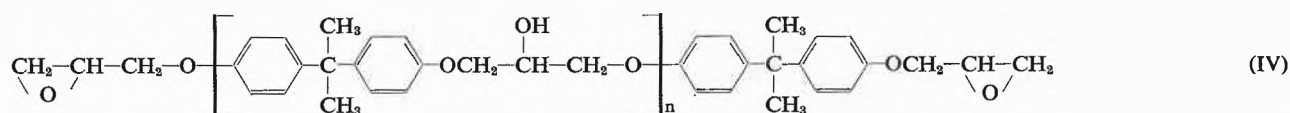


Tabelle 2:
Reproduzierbarkeit am Beispiel von Bisphenol A-Harzen

Präp. Nr.	Simultantitration Epoxid	Äq/kg Hydroxyl	Epoxid Äq/kg durch Umsetzung mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$	Mittlere Kettenlänge $\bar{n}$
1	5,26	0,40	5,30	0,1–0,2
	5,27	0,43	5,32	
	5,25	0,45		
	5,21	0,39		
	5,20	0,43		
	5,20	0,41		
	$\bar{x} = 5,232$	$\bar{x} = 0,418$		
	$s_{\text{abs}} = 0,032$	$s_{\text{abs}} = 0,022$		
	$s_{\text{rel}} = 0,61\%$	$s_{\text{rel}} = 5,26\%$		
2	1,82	2,40	1,88	~2
	1,86	2,42	1,89	
	1,86	2,39		
	1,85	2,41		
	1,86	2,40		
	1,85	2,40		
	$\bar{x} = 1,850$	$\bar{x} = 2,403$		
	$s_{\text{abs}} = 0,015$	$s_{\text{abs}} = 0,010$		
	$s_{\text{rel}} = 0,84\%$	$s_{\text{rel}} = 0,42\%$		
3	1,71	2,45	1,75	~3
	1,74	2,49	1,76	
	1,78	2,43		
	1,78	2,44		
	1,76	2,44		
	1,77	2,44		
	$\bar{x} = 1,757$	$\bar{x} = 2,448$		
	$s_{\text{abs}} = 0,027$	$s_{\text{abs}} = 0,021$		
	$s_{\text{rel}} = 1,54\%$	$s_{\text{rel}} = 0,86\%$		
4	1,31	2,76	1,33	~4–5
	1,28	2,75	1,33	
	1,30	2,76		
	1,29	2,69		
	1,28	2,74		
	1,28	2,75		
	$\bar{x} = 1,290$	$\bar{x} = 2,742$		
	$s_{\text{abs}} = 0,013$	$s_{\text{abs}} = 0,026$		
	$s_{\text{rel}} = 0,98\%$	$s_{\text{rel}} = 0,96\%$		
5	0,53	3,14	0,56	~9
	0,56	3,15	0,56	
	0,59	3,12		
	0,59	3,11		
	0,59	3,13		
	0,58	3,11		

Präp. Nr.	Simultantitration Epoxid	Äq/kg Hydroxyl	Epoxid Äq/kg durch Umsetzung mit $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$	Mittlere Kettenlänge $\bar{n}$
	$\bar{x} = 0,573$	$\bar{x} = 3,127$		
	$s_{\text{abs}} = 0,024$	$s_{\text{abs}} = 0,016$		
	$s_{\text{rel}} = 4,2\%$	$s_{\text{rel}} = 0,51\%$		
6	0,30	3,30	0,32	~12
	0,32	3,30	0,32	
	0,32	3,34		
	0,36	3,30		
	0,35	3,24		
	0,35	3,28		
	$\bar{x} = 0,333$	$\bar{x} = 3,293$		
	$s_{\text{abs}} = 0,023$	$s_{\text{abs}} = 0,033$		
	$s_{\text{rel}} = 6,9\%$	$s_{\text{rel}} = 0,99\%$		

tigere Dosierung und hält damit den Masslösungsverbrauch in optimalen Grenzen. Die Erfassungsgrenze der Hydroxylgruppenbestimmung beträgt ca. 0,2 Äq/kg. Bei einem Gehalt von 0,4 Äq/kg wurde mit 6 Bestimmungen eine Standardabweichung des Mittelwertes von 5 % relativ erzielt.

Dank

Die Autoren danken Herrn G. Zamofing für seine Mitarbeit und zuverlässige Durchführung der Laborversuche.

Literatur

- 1 A. Bring und Fr. Kadleček: Plaste und Kautschuk, 5 (1958) 43.
- 2 J. Mitchell und D. M. Smith: Aquametry, Volume V, 1. edition, (1948) 272.
- 3 J. A. Krynitsky, J. E. Johnson und H. C. Carhart: Anal. Chem. 20 (1948) 311.
- 4 J. A. Krynitsky, J. E. Johnson und H. C. Carhart: J. Am. chem. SOC., 70 (1948) 486.
- 5 T. Zerwitinow: Ber 40 (1907) 2026.
- 6 G. A. Stenmark und F. T. Weiss: Anal. Chem. 28 (1956) 1784.
- 7 K. J. Litner, R. H. Schleif und T. Higuchi: Anal. Chem. 22 (1950) 534.
- 8 D. E. Jordan: Anal. chim. Acta 30 (1964) 297.

Liquid Membrane pH Electrode Based on a Synthetic Proton Carrier*

Daniel Erne, Daniel Ammann and Wilhelm Simon**

Swiss Federal Institute of Technology, Department of Organic Chemistry, Zürich (Switzerland)

Abstract

A new synthetic H⁺-selective ion-carrier suitable as a component for liquid membrane electrodes is described. Electrodes based on PVC membranes make possible the measurement of physiological H⁺ ion activities in the presence of typical extra- or intracellular backgrounds of the interfering ions Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺. The same H⁺-carrier can be used in liquid membrane microelectrodes.

Introduction

Although pH glass electrodes exhibit outstanding selectivity [1] and have been in widespread use for about 50 years [2], a miniaturization of the active element to a size of around 1 μ m poses technical problems [3–5]. In addition, glass membranes are prone to breaking, which makes certain clinical applications hazardous [6]. Liquid membrane electrodes do not have these disadvantages [7,8]. Recently a pH-responsive membrane electrode based on the H⁺-carrier p-octadecyloxy-m-chloro-phenyl-hydrazon-mesoxalonitrile (OCPH) in a block copolymer elastomer matrix containing about 60% polysiloxane and 40% poly(bisphenol-A carbonate) was described [8,9]. Since this ionophore was not found to induce proton permselectivity in other matrices [8], use in liquid membrane microelectrodes for physiological studies was not possible. Although various proton carriers are known to be active in biological systems (uncouplers) [10,11], they are inadequate as components in liquid membrane electrodes. Virginiamycin S has been reported to facilitate the transport of protons and some alkali and alkaline earth cations across lipid membranes [12,13]. Since the 3-hydroxy-picolinamide residue is responsible for the proton carrier properties of the antibiotic [12,13], we prepared such lipophilic amides (see Fig. 1) for use in pH-responsive liquid membranes.

Experimental

Electrode and membrane system

Cells of the type

Ag; AgCl, KCl(satd.)/sample solution//membrane//buffer solution
pH 7.0 (0.04 M KH₂PO₄, 0.023 M NaOH, 0.015 M NaCl), AgCl;
Ag have been used. The composition of the liquid membrane was 11.4 wt.-% 3-hydroxy-N-dodecylpicolinamide, 54.9 wt.-% sebacic acid dibutylester (grade II, Sigma Chemie GmbH, D-8014 Neubiberg) and 33.7 wt.-% poly vinylchloride (PVC SDP hochmolekular, Lonza AG, CH-3930 Visp) and was prepared according to [14]. The synthesis of the ligand is described in [15]. The ¹H-NMR-, IR- and mass-spectra of the product are in full

accordance with the structure, and an elemental analysis gave the following results:

C ₁₈ H ₃₀ N ₂ O ₂ : Calc.	C 70.55%	H 9.87%	N 9.14%
Found	C 70.50%	H 10.00%	N 8.98%

EMF-measurements

The EMF-measurements were performed at 21 $\pm$ 1°C using a high impedance amplifier (operational amplifier 1702-01, Tele-dyne Philbrick, Mass., USA) in combination with an integrating digital voltmeter (Solartron A210, Solartron Electronic Group Limited, Farborough, Great Britain). The standard deviation due to the measuring equipment was $\pm$ 20 μ V for a single determination. The EMF values were recorded at selected time intervals by a BCD printer (Print Swiss DT 21 MKII, Wenger Datentechnik, Basel, Switzerland).

In all experiments the pH of the sample solution was supervised with a Philips C21 pH glass electrode. The EMF of the liquid membrane electrode was measured simultaneously using the reference electrode of the pH glass combination electrode. The titrations were carried out using an automatic titrator (Potentiograph E436, Metrohm AG, CH-9100 Herisau, Switzerland).

Reagents

The measurements in the physiological pH range were performed in tris-(hydroxy-methyl)-aminomethane (TRIS) (puriss. p.a., Fluka A. G., CH-9470 Buchs) buffered solutions. The total buffer concentration was 0.05 M. Doubly quartz distilled water and chemicals (p.a.) from Merck, Dixa AG, Zürich, Switzerland, were used throughout.

Results and Discussion

In order to keep the error in the activity determination introduced by interfering ions M below 1%, the selectivity factors $\log K_{HM}^{Pot}$ [16] have to be

≤ -8.51 (M = Na⁺), ≤ -7.05 (K⁺), ≤ -7.67 (Mg²⁺), and ≤ -7.75 (Ca²⁺)

if the pH of the sample solution is 7.46 and the ionic background is comparable to an extracellular environment. The corresponding numbers for an intracellular environment are

≤ -7.50 (Na⁺), ≤ -8.80 (K⁺), ≤ -8.15 (Mg²⁺), and ≤ -7.00 (Ca²⁺)

(for ion background see Fig. 1 and [17]). State-of-the-art pH glass electrodes indeed have values $\log K_{HM}^{Pot} \leq -13$ for monovalent interfering ions M [1]. Fig. 1 demonstrates that liquid membrane electrodes based on 3-hydroxy-N-dodecylpicolinamide exhibit the theoretically expected proton response over the pH range 7 to 8.2 even if the ionic background in the buffer solutions corresponds to intra- respectively extracellular environments. This shows clearly that the selectivity of this sensor is even better than required.

In Fig. 2 a typical titration curve is given. The expected equivalence point is identical for both the glass electrode and the liquid membrane electrode, and the latter shows a pH change at the inflection region of about 6 pH-units.

* Received February 2, 1979

** Correspondence to Prof. Dr. W. Simon, Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

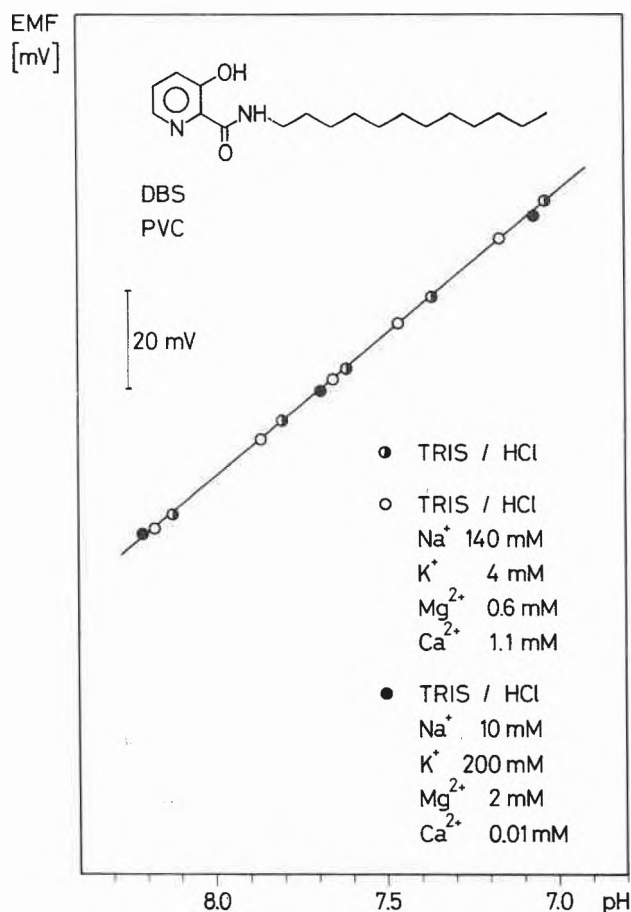


Fig. 1: pH-response for the H^+ -selective liquid membrane electrode to TRIS-buffered solutions without interfering ions ($\bullet$), with extracellular ion-background ($\circ$) and with intracellular ion-background ($\bullet$), respectively. The linear regression yields a slope which corresponds to 99.1% of the slope of the glass electrode.

The 90% rise time [16] of the electrode obtained by adding 0.5 ml 1M HCl to 30 ml of TRIS-buffered solution (pH-change from pH 8.14 to pH 6.94) is about 5 sec, and is comparable to the response times observed for the glass electrode. Since in this experiment the speed of mixing in the sample solution is rather critical, the actual response time of the sensor could be considerably smaller than indicated.

EMF-stabilities (standard deviation, $21 \pm 0.1^\circ C$) of ± 0.19 mV ($N = 147$) (glass electrode under same conditions: ± 0.04 mV ($N = 146$)) were obtained over periods of 14 hours in TRIS-buffered solutions of pH 7.3.

The life time of the PVC liquid membrane electrode in contact with TRIS-buffered solutions is at least 1 month. In contrast to OCPH [8] the carrier presented here induces proton permselectivity in a large variety of membrane solvents and matrices. Since it simultaneously shows the required selectivity it is an attractive component for H^+ -selective liquid-membrane microelectrodes. Indeed, a solution consisting of 20 wt.-% of the homologue 3-hydroxy-N-octylpicolinamide,

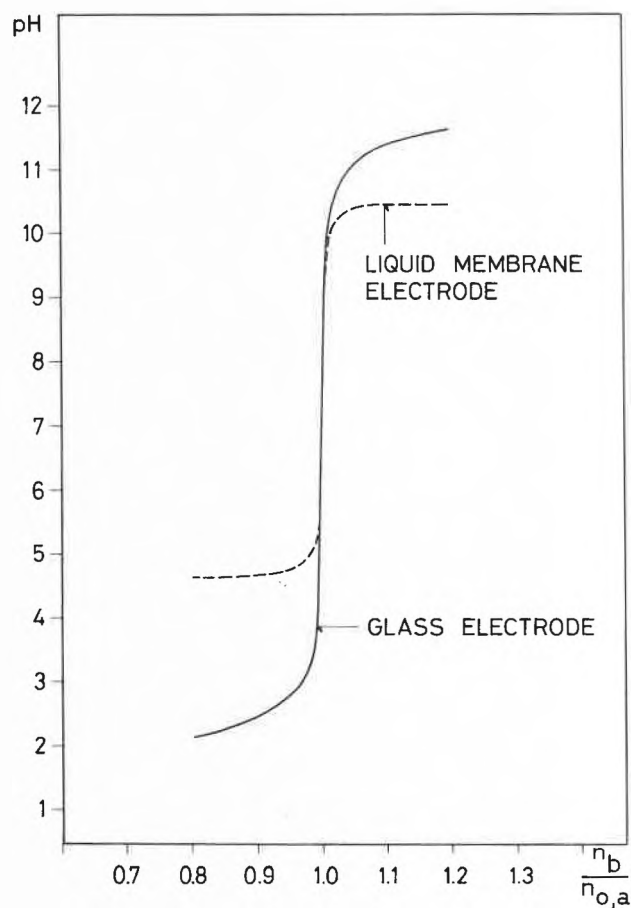


Fig. 2: Titrations of $5 \cdot 10^{-2}$ M HCl with 0.1 M NaOH using the liquid membrane electrode described here as well as a glass electrode (n_b : moles base added; $n_{o,a}$: initial moles acid).

0.5 wt.-% sodium-tetra-phenyl-borate and 79.5 wt.-% o-nitro-phenyl-n-octyl-ether has been successfully used in microelectrodes with a tip diameter of about $2 \mu m$ and environments as indicated in Fig. 1. A detailed study of such microelectrodes is in progress.

Acknowledgement

This work was partly supported by the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. We thank S. Levy and J. Coles (Experimental Ophthalmology Laboratory, 22, rue Alcide-Jentzer, CH-1211 Genève 4) for the opportunity to use the infra structure of their laboratory to perform preliminary experiments with our microelectrodes. We thank E. Grell (Max-Planck-Institut für Biophysik, Heinrich-Hoffmann-Strasse 7, D-6000 Frankfurt am Main 71) for his kind gift of a small sample of the antibiotic virginiamycin S.

Literature

- 1 G. Eisenman, ed.: Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations, Marcel Dekker, New York 1967.
- 2 J. O. Isard: in Ref. 1, p. 51.
- 3 L. R. Pucacco and N. W. Carter: Anal. Biochem. 89 (1978) 151.
- 4 T. Shigemitsu, H. Baumgärtl and D. W. Lübbers: Pflügers Arch. Suppl. vol. 362 (1976) R 52.
- 5 R. C. Thomas, ed.: Ion-sensitive Intracellular Microelectrodes, Academic Press, London, New York 1978.

- 6 W. Mindt, H. Maurer and W. Möller: Arch. Gynecol. 226 (1978) 9.
- 7 J. L. Walker, Jr.: Anal. Chem. 43 (1971) 89 A.
- 8 O. H. LeBlanc, Jr., J. F. Brown, Jr., J. F. Klebe, L. W. Niedrach, G. M. J. Slusarczyk and W. H. Stoddard, Jr.: J. appl. Physiol. 40 (1976) 644.
- 9 R. L. Coon, N. C. J. Lai and J. P. Kampine: J. appl. Physiol. 40 (1976) 625.
- 10 B. Neumcke and E. Bamberg, in: Membranes (G. Eisenman, ed.), Vol. 3, Marcel Dekker, New York, Basel 1975, p. 215.
- 11 R. deLevie: J. Electroanal. Chem. 69 (1976) 265.
- 12 E. Grell, I. Oberbäumer, H. Ruf and H. P. Zingsheim: in: Biochemistry of Membrane Transport (G. Semenza and E. Carafoli, eds.), Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1977, p. 147.
- 13 E. Grell and I. Oberbäumer, in: Chemical Relaxation in Molecular Biology (I. Pecht and R. Rigler, eds.), Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1977, p. 371.
- 14 G. J. Moody, R. B. Oke and J. D. R. Thomas: Analyst 95 (1970) 910.
- 15 U.S. Patent 3,228,950 (January 11, 1966).
- 16 G. G. Guilbault, R. A. Durst, M. S. Frant, H. Freiser, E. H. Hansen, T. S. Light, E. Pungor, G. Rechnitz, N. M. Rice, T. J. Rohm, W. Simon and J. D. R. Thomas: Pure Appl. Chem. 48 (1976) 127.
- 17 P. C. Meier, D. Ammann, W. E. Morf and W. Simon: in: Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices (J. Koryta, ed.), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester 1978 (in press).

Vortragsreferate

Dritte Jahrestagung der Schweizerischen Gesellschaft für Thermoanalytik und Kalorimetrie (STK)

16. Juni 1978 an der EPF Lausanne

Georges Spinnler (Institut des Métaux et des Machines, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne)

Choix des méthodes de calorimétrie en médecine

Nous envisageons ici les mesures calorimétriques appliquées à tout le corps humain (macrocalorimétrie) par opposition à la microcalorimétrie qui concerne la mesure des échanges thermiques de fragments de tissus isolés.

Le bilan énergétique de l'homme s'écrit :

$$M = [(R + C) + E] + W + S$$

M énergie métabolique. Se détermine par mesure de la consommation d'oxygène, calorimétrie indirecte.

R + C chaleur échangée par rayonnement et par convection.

E chaleur dissipée par évaporation d'eau.

(R + C) + E chaleur échangée entre le corps et l'ambiance. Se mesure par calorimétrie directe.

W travail mécanique. Mesure au moyen d'un ergomètre.

S chaleur stockée ou libérée lors de changement de température du corps. Mesure par thermométrie.

L'équation montre qu'on peut en principe étudier l'échange d'énergie indifféremment par calorimétrie directe ou par calorimétrie indirecte. Toutefois, chacun des termes de l'équation ci-dessus évolue constamment au cours de l'activité de l'individu. Une certaine stabilité n'est atteinte que durant le sommeil et au repos. La chaleur de stockage joue un rôle important et il importe souvent d'en tenir compte. Mais sa mesure est difficile car la distribution de la température dans le corps et la chaleur spécifique des divers organes est mal connue. Un modèle énergétique de l'homme montre que la capacité thermique est insérée entre la source de chaleur métabolique et les éléments d'échange de chaleur (peau, respiration). Elle constitue un tampon à grande constante de temps qui amortit les phénomènes. Selon le but des mesures, on a intérêt à utiliser une méthode calorimétrique dans laquelle la capacité thermique joue un petit rôle afin d'obtenir la meilleure image du phénomène étudié. Il y a alors des applications spécifiques pour chaque méthode de mesurage.

Calorimétrie directe: Etude des pertes de chaleur, de l'isolation thermique et de la thermorégulation. La thermorégulation humaine est rapide, c'est pourquoi le temps de réponse du calorimètre doit être le plus court possible.

Calorimétrie indirecte: Métabolisme basal et troubles du métabolisme, réponse respiratoire à des perturbations diverses, étude de l'obésité et de la nutrition, médecine sportive.

L'étude du métabolisme à court terme ainsi que l'étude de la respiration nécessitent des appareils rapides.

L'obésité et les maladies de suralimentation se développent lentement. Il faut alors faire des études de longue durée sans que le sujet soit gêné dans ses mouvements. Il convient d'éviter ou de limiter strictement la réinspiration de gaz carbonique afin de ne pas perturber la respiration du sujet. De même, l'appareil ne doit pas présenter de perte de charge gênant la respiration.

On exige une précision de mesure de 1 % en recherche physiologique tandis qu'on se contente de 5 % en clinique.

Une comparaison critique des divers modèles de calorimétrie conduit à sélectionner les appareils les mieux à même de répondre aux désirs des médecins et des physiologistes.

Calorimétrie directe

Calorimètre à flux thermique avec mesure de la chaleur de condensation de l'humidité. Associé à la mesure des variations de température corporelles.

Calorimétrie indirecte rapide

Cagoule à ventilation intensive.

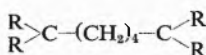
Calorimétrie indirecte de longue durée

Chambre de grande dimension avec ventilation en circuit ouvert.

Peter Zeltner (Ferenc Tátrai & Ervin sz. Kováts, Laboratoire de chimie technique, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne)

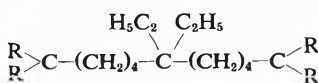
Schmelzeigenschaften reiner verzweigter Kohlenwasserstoffe von höherer Molmasse

In unserem Laboratorium wurden zwei Serien reiner verzweigter Kohlenwasserstoffe synthetisiert. Die Serie A der allgemeinen Formel



R: n-C₆H₁₃-
n-C₁₀H₂₁-
n-C₁₄H₂₉
n-C₁₈H₃₇

hat zwei Verzweigungsstellen. Die Serie B besitzt zusätzlich eine Diäthylgruppierung und hat die allgemeine Formel:



R: n-C₁₁H₂₃-
n-C₁₃H₂₇-
n-C₁₅H₃₁-
n-C₁₇H₃₅-
n-C₁₉H₃₉-

Alle Kohlenwasserstoffe sind symmetrisch, so dass keine Diastereomere auftreten. Die Molmassen besonders der höheren Homologen liegen bereits so hoch, dass die Substanzen als Modelle für oligomere Hochdruckpolyäthylene betrachtet werden können.

Es wird gezeigt, dass bereits die relativ regelmässig kristallisierbaren Kohlenwasserstoffe der Serie A Schmelzanomalien aufweisen: die Schmelzkurven verbreitern sich mit zunehmender Molmasse und der Schmelzpunkt liegt tiefer, wenn die Substanz aus der Schmelze kristallisiert wird.

Die Diäthylgruppierung der Serie B stellt eine Störung für die Kristalle dar. Die einzelnen Homologen zeigen verglichen mit den Homologen der Serie A weitere komplexe Schmelzeigenschaften, insbesondere reiche Polymorphie. Ausserdem kann das Kristallgitter der höheren Homologen der Serie B durch mechanische Einflüsse (vermörsern) gestört werden.

E. Dubler (Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich)

Thermische Analyse von Gallenstein-Komponenten

Das gehäufte Auftreten der Gallensteinkrankheit in neuerer Zeit hat ein vermehrtes Interesse an der festkörperchemischen Untersuchung menschlicher Gallensteine zur Folge. Als langfristiges Ziel derartiger Arbeiten sollen Erkenntnisse über den Mechanismus der Steingenes im Körper gewonnen werden. Neben der röntgenographischen Untersuchung kristalliner Anteile und der Elektronenmikroskopie leistet dabei auch die Thermoanalyse wertvolle Beiträge, um Teilprobleme analytischer Natur zu lösen oder z. B. strukturelle Phasenumwandlungen von Gallenstein-Komponenten zu charakterisieren.

Die Hauptbestandteile menschlicher Gallensteine sind Cholesterin und verschiedene Ca-Verbindungen. Wasserfreies Cholesterin existiert in mindestens zwei polymorphen Formen; bei ca. 37°C (dynamische DSC-Versuche) tritt ein reversibler Phasenübergang mit einem ΔH von ca. 0.7 kcal/Mol auf, welcher Ordnungs-/Unordnungs-Phänomenen in der C(17)-Seitenkette zugeordnet wird. Da dieser Phasenübergang evtl. von biologischer Bedeutung ist, Cholesterin in vivo jedoch vorwiegend als Monohydrat auftritt, wurden das Auftreten von Phasenumwandlungen und die thermische Entwässerung von Cholesterin und Cholesterin-Monohydrat eingehend untersucht. Kristallines Cholesterin-Monohydrat zeigt bei 37°C eindeutig keine Umwandlung. Bei 80°C tritt ein irreversibler endothermer Effekt auf, das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit der Wasser-Abgabe liegt bei 121°C. Im weiteren wurden die irreversiblen Übergänge Aragonit/Kalzit und Vaterit/Kalzit in einem Gallenstein untersucht, welcher gleichzeitig alle drei polymorphen Formen von CaCO_3 enthält. Beide Umwandlungen erfolgen bei ca. 450°C, wobei die Transformation Vaterit/Kalzit ohne Ausbildung von Aragonit als Zwischenstufe auftritt.

Aus Gallensteinen isolierte, blütenartig aufgebaute Spheroide konnten mit DSC-Messungen anhand ihrer mesomorphen Phasenübergänge als Kalziumpalmitat-Monohydrat identifiziert werden.

Da oft nur sehr geringe Mengen der einzelnen Substanzen aus Gallensteinen isoliert und untersucht werden können, besitzt die in den letzten Jahren erfolgte Steigerung der Empfindlichkeit thermoanalytischer Messmethoden für derartige Arbeiten eine zunehmende Bedeutung.

*A. Guerid**, *P. Lerch***, *J.-F. Valley** (*Institut de Radiophysique Appliquée – Lausanne, **Institut d'Electrochimie et de Radiochimie – EPFL – Lausanne)

Détermination de la dose absorbée par calorimétrie

L'intérêt de la calorimétrie dans le domaine des radiations ionisantes s'explique par le fait que cette technique permet une mesure directe et absolue de la dose absorbée. Cette dernière qui dépend du matériau et de la radiation considérés est définie par le rapport $\Delta E/\Delta m$, où ΔE est l'énergie absorbée dans l'élément de masse Δm , et se mesure en rad (1 rad = 100 erg/g).

Notre programme vise la mise au point d'un calorimètre en vue de la mesure de la dose absorbée pour les faisceaux γ de radiothérapie (cobalt-60, bêta-tron, accélérateur linéaire...). A plus long terme, l'application de cette technique de mesure pour le faisceau

de pions du SIN (Schweizerisches Institut für Nuklearforschung, 5234 Villigen) est envisagée.

Les principes de fonctionnement, testés à l'aide d'une version expérimentale et qui seront à la base du calorimètre transportable à l'étude actuellement sont les suivants :

- Le matériau irradié doit être équivalent au tissu et aucune réaction chimique endo ou exothermique ne doit avoir lieu durant l'irradiation. Le graphite satisfait à ces exigences.
- compte-tenu des faibles énergies mises en jeu (une dose absorbée de 100 rad produit en mode adiabatique une élévation de température de $1.3 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C}$ dans le graphite), la sonde de mesure doit être très sensible. L'utilisation d'une thermistance (10 k à 25°C) couplée à un pont de Wheatstone permet d'atteindre une sensibilité de l'ordre de 1 mV/°C tout en minimisant les autres sources d'instabilité. La calibration du système est effectuée par comparaison directe avec une puissance électrique dissipée à l'endroit de mesure.
- le mode «quasi-adiabatique» a été adopté afin de réduire la dérive thermique. A cet effet un système d'asservissement de la température d'une enveloppe est nécessaire.
- la stabilité doit être de l'ordre de $10^{-5}^\circ\text{C}/\text{heure}$ et est obtenue en entourant l'élément sensible ($\varnothing = 20 \text{ mm}$, $h = 3 \text{ mm}$) par plusieurs enveloppes isolées thermiquement les unes des autres à l'intérieur d'un bloc thermorégulé.

Kenneth S.W. Sing (School of Chemistry, Brunel University, Uxbridge, U.K.)

Use of DTA and Other Techniques for the Characterisation of Oxide Gels

Inorganic oxide gels (e.g. the oxides of Al, Cr, Si, Ti and Zr) are widely used as industrial adsorbents and catalyst supports. The surface and bulk properties of oxide gels are not easy to characterise, because their chemical structures are not generally well-defined. To obtain an understanding of the changes which take place on heat treatment, it is therefore necessary to employ a range of techniques including thermal methods (DTA, TG, EGA, TPD, etc.), sorption measurements, X-ray and electron diffraction, electron microscopy and, in certain cases, magnetic measurements.

In some respects, silica is the least complicated of the oxide gel systems, because it may be regarded as a polymer network which remains amorphous over a wide range of temperature and water content. In contrast, alumina gels undergo low-temperature ageing with the development of various hydroxide and oxide-hydroxide structures; the changes in structure and porosity which take place on calcination are considerably influenced by the stage of low-temperature ageing.

The behaviour of other gel systems is sometimes very complicated. For example, chromium oxide gels may undergo a hydrothermal reaction at temperatures up to 250°C. Calcination in oxygen then results in a mixture of CrO_2 and CrO_3 and finally the conversion to $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. The formation of the high-temperature crystalline phase is usually accompanied by the evolution of a large amount of heat—the "glow phenomenon"—and the temperature at which this exothermic process occurs is dependent on the conditions of heat treatment and the nature of the starting material. If the gel is heated under non-oxidising conditions, the glow exotherm is delayed until a higher temperature is attained.

T. Kupr und L. Hub (Sandoz AG, Basel)

Sikadiff-Verfahren für Wasserwertkompensation bei Sikarex 3

Bei experimentellen Untersuchungen adiabatischer Prozesse sind die erhaltenen Resultate durch den Einfluss der eigenen Wärmekapazität des Gerätes (Wasserwert) teilweise verfälscht. In der sicherheitstechnischen Praxis führt diese Verfälschung in die unerwünschte Richtung; es wird z.B. bei einem Zersetzungsprozess ein langsamerer und kleinerer Temperaturanstieg gefunden, als dies einem rein adiabatischen Prozess entsprechen würde. Eine

nachträgliche rechnerische Korrektur birgt die Gefahr in sich, wichtige weitere Zersetzungsreaktionen zu übersehen, die bei höheren Temperaturen ausgelöst würden. Da besonders bei grösseren Anlagen das Verhältnis der Wärmekapazität des verarbeiteten Gutes zum Wasserwert meist höher liegt als im Testgerät, muss diesem Problem die entsprechende Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Für das Sikarex-Kalorimeter wurde eine automatische Kompensation des Wasserwerteinflusses entwickelt. Das Gerät (Sikadiff) misst die Probetemperatur und bildet ihre erste Ableitung. Dieser Wert wird mit einer Konstanten multipliziert, welche den Wasserwert und den Wirkungsgrad der Kompensationsheizung berücksichtigt. Die so berechnete Heizleistung wird dem Probehgefäss zugeführt.

Anwendungsbeispiele wurden gezeigt.

H. Weber und L. Hanacek (Eidg. Institut für Reaktorforschung, Würenlingen)

Kalorimetrische Untersuchung des Verformungsverhaltens von Reaktorstählen

Die Schallemissionsanalyse ist eine neuartige Methode zur Erfassung von plastischen Deformationen und Rissfortschritt in Maschinenelementen, welche mit grossem Erfolg auch bei der Abnahmeprüfung von Kernkraftwerkkomponenten eingesetzt wird. Bei der Interpretation der von den Schadenereignissen emittierten Körperschallwellen mit dem Ziel einer Diagnostizierung der Gefährlichkeit und Art dieser Ereignisse zeigen sich noch ungelöste Probleme. Auf der Suche nach zusätzlichen Informationen über diese komplexen Phänomene zeigte es sich, dass die thermodynamischen Effekte, welche alle Formänderungen begleiten, in überraschender Weise komplementäre Informationen liefern zu den rein mechanischen Charakteristiken, wie sie das Kraft-Verlängerungs-Diagramm und die Schallemissionsleistung darstellen.

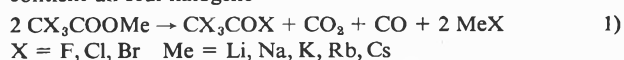
Die für diese Untersuchungen benötigten kalorimetrischen Messungen konnten mit einer bereits bestehenden Schallemissionsapparatur durchgeführt werden, ohne dass wesentliche Änderungen dazu nötig waren. Die Einspannvorrichtung für die Zugproben liefert von selbst auch die nötigen thermischen Randbedingungen, welche eine kalorimetrische Instrumentierung der Probe mit Thermoelementen gestatten. Durch Anwendung der Grundprinzipien der Kalorimetrie auf dieses System wird gezeigt, dass die Verformungswärme bei geeigneter Auswertung der registrierten Temperatur-Zeitkurven direkt und quantitativ erfasst wird. Durch eine spezielle Anordnung der Thermoelemente kann der Ortseinfluss der Wärmefreisetzung auf die Empfindlichkeit des Kalorimeters eliminiert werden. Diese Empfindlichkeit wird zu Beginn jeder Messung durch eine elektrische Eichung ermittelt. Die Qualität der Signale ist so gut, dass auf eine thermische Abschirmung der Probe bisher verzichtet werden konnte.

Die Resultate dieser Messungen wurden an einigen Beispielen mit verschiedenen Proben erläutert und zur Interpretation der Verformungsphänomene herangezogen.

P. Tissot et J. P. Waeffer (Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée, Université de Genève)

Etude de la thermolyse de carboxylates polyhalogénés

D'une manière générale, la décomposition thermique des acétates alcalins halogénés se déroule selon la réaction 1) lorsque le sel contient un seul halogène



Lorsque le sel contient simultanément différents halogènes, le résidu de la thermolyse est constitué par un mélange des deux halogénures alcalins, et l'on ne peut pas à priori écrire une équation stœchiométrique correspondant à la réaction.

Dans le cas des composés $\text{CF}_2\text{ClCOOMe}$ et $\text{CF}_2\text{BrCOOMe}$ (Me = Na ou K), nous avons observé que la décomposition a lieu en deux étapes successives. Nous avons étudié cette décomposition

par ATD et TG, et tenté, au moyen d'analyses par chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse et rayons X, de déterminer le mécanisme de décomposition et de mettre en évidence un éventuel composé intermédiaire.

B. Marincek (Institut für Metallurgie, ETH Zürich)

Ansprechgeschwindigkeit der Thermoelemente in Metallschmelzen

Durch die Versuche in Metallschmelzen wurde eine allgemein gültige Anzeigegeschwindigkeit-Gleichung der Thermoelemente

$$\frac{T_E - T_A}{T_E - T} = e^{Kt} \quad (1)$$

ermittelt, nach der die Qualität eines Thermoelementes durch die diesem entsprechende Konstante K gegeben ist. Aus den Versuchen geht hervor, dass eine Temperatur der Metallschmelze von z.B. 1300°C technisch realisierbar bei $K = 5$ in ca. 1 Sek. angezeigt wird, und dass ein mit Quarzguttröhrchen geschütztes Thermoelement diese erst in ca. 30 Sek. ($K = 0,2$) anzeigt.

Der Unterschied zwischen der wahren Temperatur in der Schmelze (T_E) und der vom Thermoelement angezeigten Temperatur T ($\Delta T = T - T_E$) ist entsprechend der Gleichung 2 (abgeleitet aus der obigen Gl. 1)

$$\Delta T = - \frac{1}{K} \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

um so grösser, je kleiner K und je grösser die Temperaturänderungsgeschwindigkeit (dT/dt) ist.

Mit der letzten Gleichung ist es mit Hilfe eines Rechners möglich, parallel zur Thermoelement-Temperatur (T) auch die dem K -Wert entsprechende wahre Temperatur (T_E) der Schmelze analog zu zeichnen, wodurch die Genauigkeit z.B. der Thermoanalyse verbessert wird.

P. Feschotte et A. Dayer (Institut de Chimie minérale et analytique, Université de Lausanne)

Expansion thermique et fusion des métaux

L'analyse dilatométrique des métaux purs conduit à la constatation surprenante selon laquelle le coefficient α de dilatation à 20° varie régulièrement en fonction inverse du point de fusion T_f de sorte qu'on peut écrire : $\alpha \cdot T_f = 0,02$. Cette valeur n'est pas constante : de 0,029 pour Cs à 0,016 pour W, elle varie cependant très régulièrement entre ces valeurs extrêmes. Il doit y avoir à cela une raison qu'il est possible d'entrevoir mieux en calculant l'allongement total $L_f - L_0$ qu'un métal peut subir entre le zéro absolu et son point de fusion.

On trouve alors pour les métaux de structures A_1 et A_2 cubiques et A_3 hexagonale se dilatent tous d'une valeur relative $L_f - L_0 / L_0$ très comparable, de l'ordre de 2,4% dans leur domaine d'existence à l'état solide. Comme d'autre part on ne connaît pas de relation simple entre la masse ou le volume atomique et le point de fusion, il est possible de concevoir le phénomène de fusion dans les métaux comme étant déterminé essentiellement par un seuil d'amplitude des vibrations atomiques au delà duquel le réseau cristallin s'écroule.

Ce lien de causalité entre la dilatation et la fusion s'exprime d'une manière simple pour la liaison métallique : tant que chaque atome est entouré de 12, 8 ou 6 + 6 voisins à distances égales (selon les structures A_1 , A_2 ou A_3), la fusion intervient au seuil précité. Mais si la structure cristalline est plus complexe et met en jeu des distances interatomiques variables, donc une coordination moins élevée, la fusion intervient bien avant le seuil d'expansion prévu, du fait que la liaison la plus grande tend à se rompre avant la plus courte. Cette approche qualitative est confirmée par le lien entre la structure et la fusion remarquablement basse de métaux tels que Zn, Cd (c/a anormalement élevé : 1,86 à 1,89 au lieu de 1,63 théorique) et surtout Ga, Hg qui fondent tous bien avant d'avoir atteint le seuil d'expansion de 2,4%. Les théories classiques du réseau cristallin (Lindemann) ne permettent pas de prévoir ces faits.

Praxis, Technik

Präparative Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie

High Performance Preparative Liquid Chromatography (HPPLC)



J. U. Krusche *

Du Pont de Nemours
(Deutschland) GmbH,
Bad Nauheim

1. Einleitung

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) wird in weiten Bereichen als wertvolle analytische Technik eingesetzt, während präparative Chromatographie bis heute gleichbedeutend ist mit niedriger Trennleistung. Diese Begrenzung verhinderte bis jetzt den umfassenden Einsatz der HPLC als präparative Trenntechnik. Untersuchungen auf dem Gebiet der präparativen Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPPLC) führten dazu, dass Du Pont jetzt diese Technik als eine Hochleistungs-Trenntechnik anbieten kann. Auf Grund der von Du Pont angebotenen Säulen- und Gerätetechnik ist es jetzt möglich, in neue Bereiche der Trenntechnik und Trennprobleme vorzudringen. HPPLC wird definiert als präparative Chromatographie, die in der Trennleistung der analytischen HPLC gleichkommt.

Wenn also ein Trennproblem durch HPLC als Trennmethode gelöst werden kann oder bisher nur unter analytischen Bedingungen untersucht werden konnte, so ist es jetzt möglich, die Trennung präparativ ohne Leistungsverlust durchzuführen. Diese Möglichkeit erweitert beträchtlich den Anwendungsbereich der präparativen Chromatographie und setzt neue Standards der Trenntechnik bei

- komplexen Gemischen
- ultrareinen Standards
- markierten Verbindungen
- Syntheseprodukten
- Metaboliten-Trennungen

* Dr. J. U. Krusche, Du Pont de Nemours (Deutschland) GmbH, Abteilung Analytische Instrumente, Dieselstrasse 18, D-6350 Bad Nauheim 1

- Spuren-Verunreinigungen
- Zersetzungsprodukten von Arzneimitteln

In vielen dieser Fälle reduziert sich das Problem auf die Trennung selbst, die mit konventionellen Systemen nicht oder nur sehr zeitaufwendig durchgeführt werden kann.

HPPLC, wie definiert durch Du Pont, ist von besonderem Wert in Bereichen der Arzneimittelforschung, der Biologie, im Umweltschutz, in Industrie und Forschung. Darüber hinaus kann die HPPLC-Technik, da die Trennbedingungen schonender sind, andere Trenntechniken, wie z. B. präparative GC oder Mikrodestillation, ersetzen.

2. Parameter in der HPPLC

Es werden einige Einflussgrößen, die zur Beurteilung eines Trennsystems hilfreich sind, kurz abgehandelt.

2.1 Trennleistung

Die Trennleistung einer chromatographischen Säule wird ausgedrückt durch die Zahl der theoretischen Böden (N) und berücksichtigt die Breite eines Peaks und seine Retention (s. u.).

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2$$

Die Grösse N beschreibt im wesentlichen die Trennleistung einer Säule. Dabei nimmt N bei gegebener Retention zu, wenn das Peakvolumen abnimmt (d. h. der Peak wird schmaler).

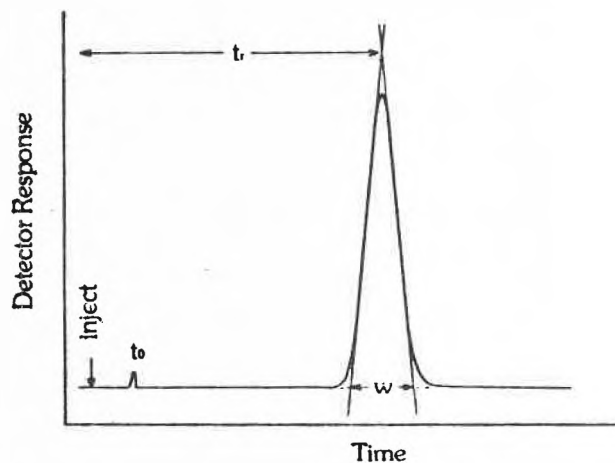


Fig. 1

Während N sich auf eine bestimmte Säulenlänge bezieht, ist H , das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens (im Englischen: HETP = Height equivalent of a theoretical plate), unabhängig von der Säulenlänge.

$$H = \frac{L}{N}$$

2.2 Kapazitätsfaktor k'

Unter definierten chromatographischen Bedingungen ist der Kapazitätsfaktor einer Substanz k' ein Mass dafür, wie stark diese Substanz auf der Säule zurückgehalten wird.

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

2.3 Selektivität α

Darunter versteht man die Eigenschaft der chromatographischen Trenn-Säule, zwei Substanzen selektiv zurückzuhalten, ausgedrückt durch das Verhältnis ihrer Kapazitätsfaktoren

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}$$

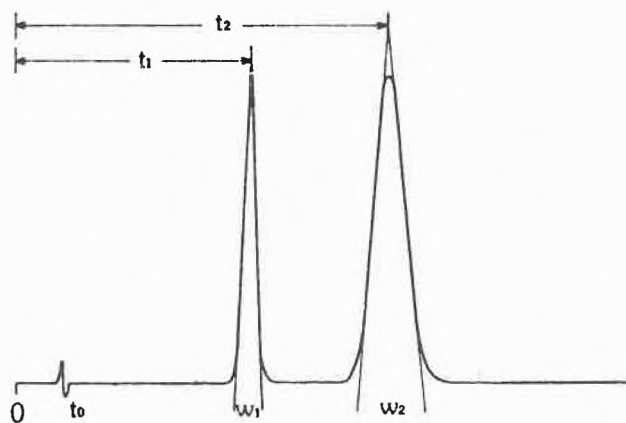


Fig. 2

Sowohl die Selektivität α wie auch die Trennleistung N sind wichtige Faktoren, die eine Trennung kontrollieren. Fig. 3 zeigt die gleiche Trennung auf einer Säule gleicher Selektivität aber unterschiedlicher Trennleistung. Die Säule mit der grösseren Trennleistung (Fig. 2) ergibt bei gleicher Selektivität die deutlich bessere Trennung der beiden Komponenten.



Fig. 3

2.4 Die van Deemter- oder Hu-Kurve

Die Hu-Kurve einer Säule zeigt den Zusammenhang zwischen H und der linearen Strömungsgeschwindigkeit

keit der mobilen Phase u . Bei einer bestimmten linearen Strömungsgeschwindigkeit hat H ein Minimum, die Säule also ihre maximale Trennleistung. Fig. 4 zeigt das relative Verhalten von Säulen, gepackt mit Teilchen unterschiedlicher Grösse, ausgedrückt durch die Hu-Kurven.

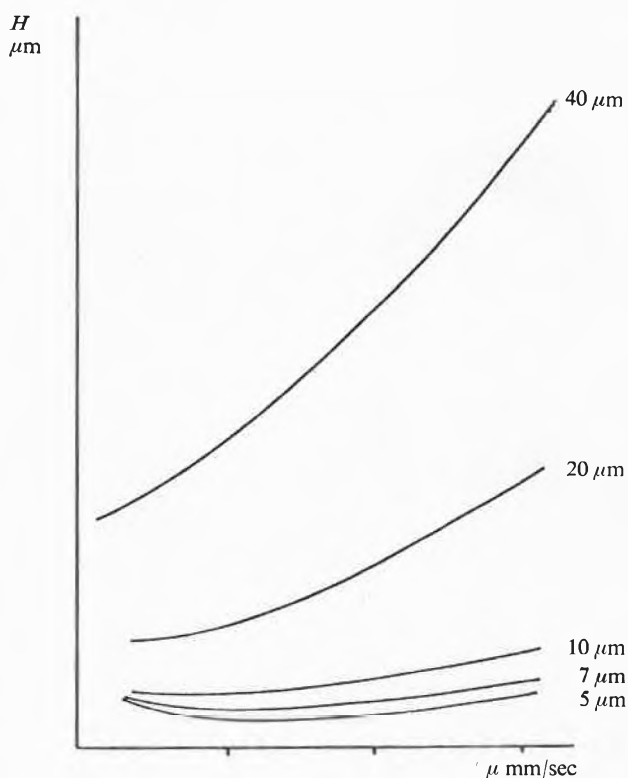


Fig. 4

Je kleiner die Teilchen sind, um so grösser ist die Trennleistung einer Säule von gegebener Länge. Die Wahl der Teilchengrösse ist ein Kompromiss zwischen Trennleistung und dem notwendigen Arbeitsdruck, um eine ausreichende Strömungsgeschwindigkeit zu erreichen. Man sieht die Abnahme der Trennleistung bei zunehmender linearer Strömungsgeschwindigkeit. Bei grossen Teilchen nimmt die Trennleistung bei Erhöhung von u schneller ab als bei kleinen Teilchen.

2.5 Spezifische Belastung l

Obwohl die diskutierten Parameter eine Trennung unter analytischen Bedingungen kontrollieren, spielt in der präparativen Chromatographie eine weitere Grösse, die spezifische Belastung l , eine wichtige Rolle.

l wird wie folgt definiert:

$$l = \frac{\text{Proben-Menge in mg}}{\text{Adsorbens-Menge in g}}$$

Die N - l -Kurve (Fig. 5) zeigt den Zusammenhang zwischen Trennleistung N und spezifischer Belastung l einer präparativen Säule hoher Trennleistung.

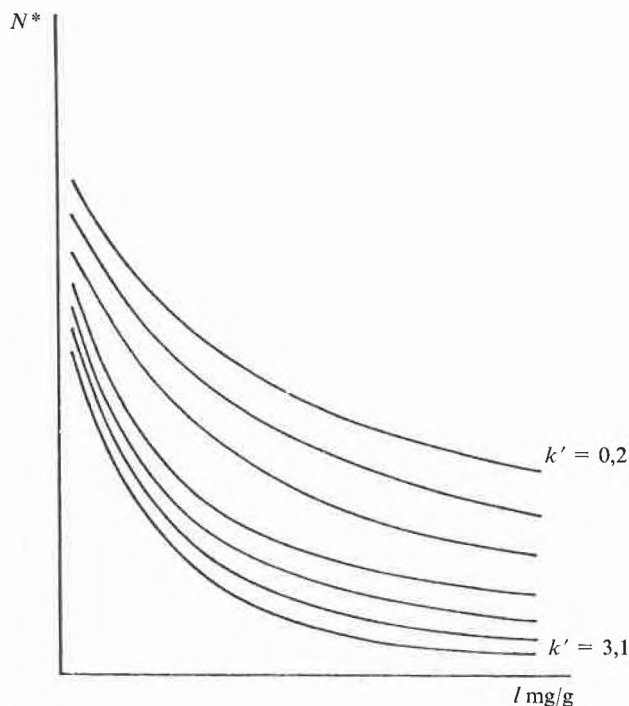


Fig. 5

In Fig. 5 sieht man, dass die Trennleistung abnimmt bei zunehmender spezifischer Belastung I . Diese Abnahme ist ausgeprägter bei höheren Kapazitätsfaktoren. Das ist verständlich, da gemäss Definition des Kapazitätsfaktors die Substanz länger auf der stationären Phase verweilt als in der mobilen Phase und sich somit eine höhere tatsächliche Belastung der stationären Phase ergibt. Bei präparativen Arbeiten ist es empfehlenswert, bei möglichst kleinen Kapazitätsfaktoren zu arbeiten.

3.1 Einsatz von Feinkornsäulen bei komplexen Trennproblemen

Die präparative Trennung komplexer Gemische erfordert Systeme hoher Trennleistung, wie es Feinkornsäulen bei niedrigen Kapazitätsfaktoren liefern können. Die vergleichsweise niedrige Leistung von Grobkornsäulen konventioneller Länge bietet bei niedrigen Kapazitätsfaktoren keine ausreichende Auflösung, und die Erhöhung der Kapazitätsfaktoren, d. h. der Retention, verbessert nicht adäquat die Auflösung. Der Haupteffekt wäre lediglich eine Verringerung des Durchsatzes pro Zeiteinheit.

Der Einsatz von Grobkornsäulen konventioneller Länge bei komplexen Trennproblemen, gekennzeichnet durch kleine Selektivitätsfaktoren, erfordert Recycling, Schneiden und erneutes Chromatographieren, was wiederum den Durchsatz verringert oder deutlich die Ausbeute erniedrigt.

Handelt es sich um ein komplexes Mehr-Komponenten-Problem, dann sind diese Techniken unmöglich auf Grobkornsäulen konventioneller Länge.

3.2 Einsatz von Grobkornsäulen bei einfachen Trennproblemen

Bei einfachen Trennungen, definiert durch ausreichend grosse Selektivitätsfaktoren, erlaubt die bessere Permeabilität der Grobkornsäulen höheren Durchsatz bei hoher spezifischer Belastung und hohen linearen Strömungsgeschwindigkeiten.

Wegen der relativ schlechteren Trennleistung passiert eine Substanz die Säule verdünnter als breitere Bande, wodurch der Belastungseffekt der stationären Phase später sichtbar wird. Wenn α gross genug ist (bei gut getrennten Peaks), lassen sich Grobkornsäulen sehr wohl einsetzen, wenngleich ihre Begrenzungen offensichtlich sind. Grobkornsäulen sind das Material der Wahl für einfachere Trennungen bei höheren Beladungen und hohen Flussraten, während Feinkornsäulen überlegen sind bei komplexen Trennproblemen sowie wertvollen Substanzen zur Erzielung maximaler Reinheit und Ausbeute.

4. Chromatographische Systeme

Wie gut erfüllen vorhandene chromatographische Systeme die Erfordernisse der präparativen HPLC?

Analytische Geräte sind für präparativen Einsatz auf Grund ihrer unzureichenden Flussraten nicht geeignet. Sie können die Leistung präparativer Hochleistungsäulen auf Grund des Verlaufs der Hu -Kurve nicht ausnutzen und führen in der Praxis zu langen Trennzeiten und gesteigertem Pumpenverschleiss.

Übliche präparative Systeme sind charakterisiert durch hohe Flussraten gegen niedrigen Druck, weisen aber eine unzureichende Druckkapazität auf. So kann man zwar Grobkornmaterialien in Säulen grösseren Durchmessers einsetzen, das Arbeiten mit leistungsfähigeren präparativen Feinkornsäulen ist aber wegen der erforderlichen höheren Drücke nicht möglich. Durch diese prinzipiellen Begrenzungen sind Systeme dieser Art unflexibel, geeignet für einfachere Trennprobleme mit den vorher erwähnten Grobkornsäulen.

Entsprechend weist das Du Pont HPPLC-System einen weiten Flussbereich auf zum Betrieb von Grobkornsäulen mit ihrer teilchenspezifischen Leistungscharakteristik. In dieser Hinsicht entspricht das Du Pont-System anderen präparativen Systemen.

Darüber hinaus aber bietet das Du Pont HPPLC-System bedeutende zusätzliche Möglichkeiten, die im folgenden behandelt werden.

- Die Kombination von hohem Druck (300 bar) und Fluss ($> 200 \text{ ml/min}$) beim Du Pont-HPPLC-System ermöglicht den Einsatz von präparativen Feinkornsäulen, wenn es um hohe Trennleistung bei präparativen Trennproblemen geht. Diese System-Eigenschaften erlauben die volle Ausnutzung der Leistungsfähigkeit der HPPLC.
- Ein bedeutender und wachsender Teil von Applikationen erfordert die Reversed-phase-Technik. Das Du Pont-HPPLC-System liefert ausreichenden

Druck zur Erzielung der adäquaten linearen Strömungsgeschwindigkeiten bei den dabei verwandten viskoserer mobileren Phasen. Die erwähnten druckbegrenzten Systeme sind dazu nicht in der Lage. Eine Lösung des Druckproblems ergibt sich lediglich durch den Einsatz von groben Packungsmaterialien mit verringerter Trennleistung oder das Arbeiten bei erhöhter Temperatur zur Erniedrigung der Viskosität und gleichzeitiger Erhöhung der Trennleistung.

- Das Du Pont-HPPLC-System kann auch mit niedrigen Flussraten betrieben werden, d.h. das System kann auch analytisch eingesetzt werden. Das hat deutliche Vorteile, wenn es darum geht, Trennbedingungen zu erstellen oder gesammelte Fraktionen auf Reinheit zu testen. Dünnschichtchromatographie (TLC) kann als Pilot-Technik eingesetzt werden, kann aber nicht voll die Möglichkeit zur analytischen HPLC ersetzen.
- Das mit konstantem Druck arbeitende Du Pont-HPPLC-System zeichnet sich durch besonders grosse Zuverlässigkeit aus. Bei einer Flussrestriktion werden die präparativen Säulen nicht «überdrückt». Der weite Druck-Fluss-Bereich bei hoher Zuverlässigkeit erlaubt das optimale Arbeiten in jedem Bereich der präparativen HPLC.
- Der geheizte Säulenraum erlaubt das Arbeiten bei erhöhter Temperatur zur Erniedrigung der Viskosität der mobilen Phase und zur Erhöhung der Löslichkeit der Substanzen, was wesentlich sein kann unter Reversed-phase-Bedingungen.
- Ein wesentlicher System-Bestandteil sind die präparativen Säulen. Du Pont führt eine Reihe von präparativen Hochleistungssäulen mit folgenden Spezifikationen ein:

Tabelle 1:

Durchmesser [mm]	Länge [mm]	Stationäre Phase	theoretische Bodenzahl [m ⁻¹]
25	250	7 µm-Kieselgel	35.000
25	500	10 µm-Kieselgel	25.000
25	250	7 µm-C-8	27.500

In der Praxis bietet das Arbeiten mit diesen präparativen Hochleistungssäulen folgende Vorteile:

- kürzere Trennzeiten
- geringeren Lösungsmittel-Verbrauch
- besseres Ansprechen der Schnittpunkte zur Optimierung von Reinheit und Ausbeute
- kleinere Elutionsvolumina mit kürzerer Verweilzeit auf der Säule, wichtig bei empfindlichen Substanzen
- schnellere Proben-Aufarbeitung
- bessere Löslichkeit bei kleineren k' -Werten
- Trennung von Mehrkomponenten-Gemischen in einem Lauf
- Direktes Übertragen der analytischen Bedingungen auf das präparative System

Das präparative System wird eine mindestens so hohe Trennleistung aufweisen wie ein entsprechendes analytisches System.

Der Einsatz des Du Pont-HPPLC-Systems wird helfen, viele der schwierigen Trennprobleme zu lösen, die in der Praxis das Arbeiten erschwert haben.

5. Anwendungen

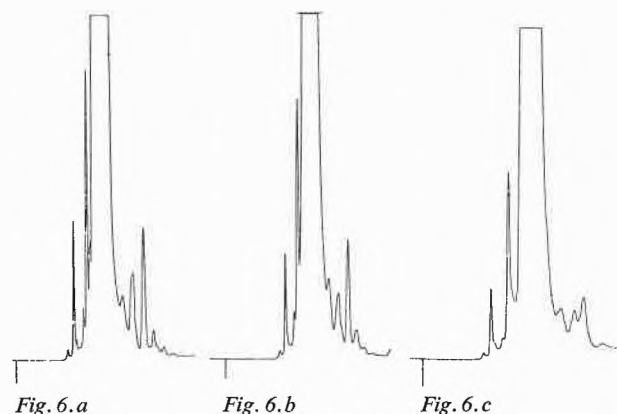
5.1 Einfluss des Teilchendurchmessers auf den Durchsatz bei Trennsäulen ähnlicher Trennleistung

Tabelle 2:

		Säule A	Säule B	Säule C
Teilchendurchmesser	[µm]	5	10	20
Säulenlänge	[mm]	220	440	880
Menge				
Packungsmaterial	[g]	50	100	200
Flussrate	[cm ³ /min]	24	48	96
lineare Strömungsgeschwindigkeit	[mm/sec]	1.1	2.2	4.4
spezifische Belastung	[mg/g]	1.0	1.0	1.0
Probenmenge	[mg]	50	100	200

Die Säulen hatten einen Innendurchmesser von 23.4 mm und lagen in der Trennleistung bei 16000 theoretischen Böden. Die auftretenden Abweichungen dieser ähnlichen Systeme sind auf die unterschiedlichen linearen Strömungsgeschwindigkeiten zurückzuführen.

Wegen der Teilchengrößenverhältnisse von 1:2:4 verhielten sich die Säulenlängen entsprechend, um ähnliche Trennleistung zu erzielen. Entsprechendes galt für die Packungsmaterialmenge, die Flussrate und die lineare Strömungsgeschwindigkeit unter den Bedingungen des konstanten Drucks. Die konstante spezifische Belastung ergab injizierte Probenmengen im Verhältnis 1:2:4 (siehe Chromatogramme Fig. 6. a-6. c).



Folgende Punkte ergeben sich:

- In Trennsystemen ähnlicher Trennleistung ergeben grössere Teilchen höheren Durchsatz unter konstantem Druck.
- Man erkennt einen Verlust an Trennleistung bei den

Nebenkomponenten, zu erklären durch den Einfluss der linearen Strömungsgeschwindigkeit auf die Trennleistung.

- Die bessere Auflösung bei der Feinkornsäule erleichtert das genaue Bestimmen des Schnittpunktes, wenn das Ziel hohe Ausbeute bei hoher Reinheit ist wie bei wertvollen Substanzen.

Das Ziel der Trennung war es, maximale Ausbeuten hoher Reinheit eines wertvollen markierten Standards zu erhalten. Die Experimente wurden ausgeführt mit nichtmarkiertem Material.

5.2 Isolierung einer Corticosteroid-Referenzsubstanz

Bei einer Reihe von Anwendungen stellt sich das Problem, aus einer komplexen Mischung reine Referenzmaterialien zu isolieren. Das erfordert oft die Trennung von sehr ähnlichen Verbindungen.

Fig. 7 zeigt eine präparative Hochleistungstrennung bei niedrigem Kapazitätsfaktor.

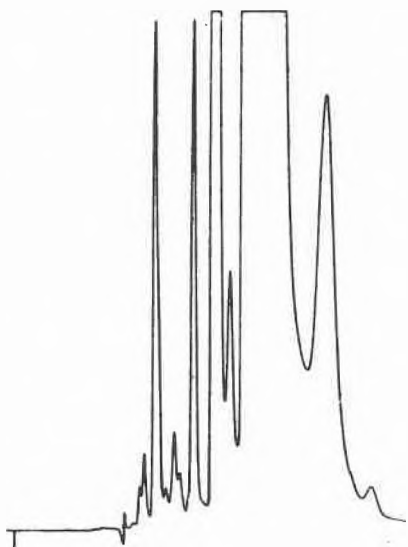


Fig. 7:

Instrument: Du Pont 830 HPPLC-System
 Detektor: Du Pont 837 Spektrophotometer (280 nm)
 Zelle: präparative 1-mm-Zelle
 Mobile Phase: Dichlormethan/Acetonitril 99%/1% (v/v)
 injizierte Menge: 100 mg
 Flussrate: 57 cm³/min
 Trennzeit: 10 min
 Säule: 7 µm Kieselgel 23.4 × 220 mm

5.3 Reinigung eines Synthese-Zwischenproduktes

Bei einer Synthese ist es wesentlich, die Ausgangsmaterialien rein einzusetzen. Fig. 8 zeigt eine Trennung mit höherem Durchsatz bei einer hohen Flussrate. 1 Gramm Material wurde innerhalb von 9 Minuten getrennt, so dass eine ausreichende Menge für den nächsten Syntheseschritt in wenigen Läufen erhalten werden konnte. Diese Möglichkeit führt zu schnellerem und wirkungsvollerem Arbeiten bei Mehrstufen-Synthesen.

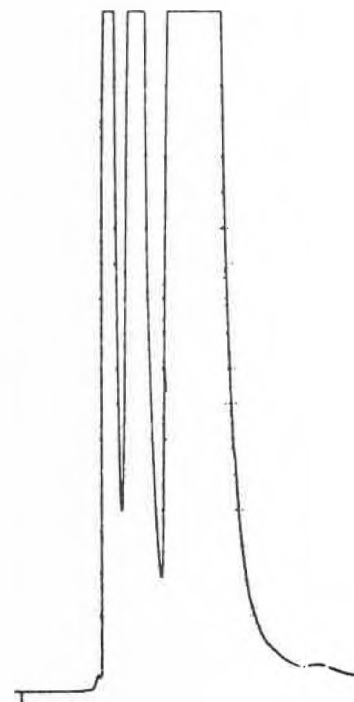


Fig. 8:

Instrument: Du Pont 830 HPPLC-System
 Detektor: Du Pont 837 Spektrophotometer (265 nm)
 Zelle: präparative 1-mm-Zelle
 Mobile Phase: Dichlormethan/Acetonitril 99%/1% (v/v)
 injizierte Menge: 1.0 g
 Flussrate: 150 cm³/min
 Trennzeit: 9 min
 Säule: 20 µm Kieselgel 23.4 × 880 mm

5.4 Isolierung und Identifizierung von thermisch labilen Reaktionsprodukten einer Acetylen-Allen-Acetylen-Umlagerung*

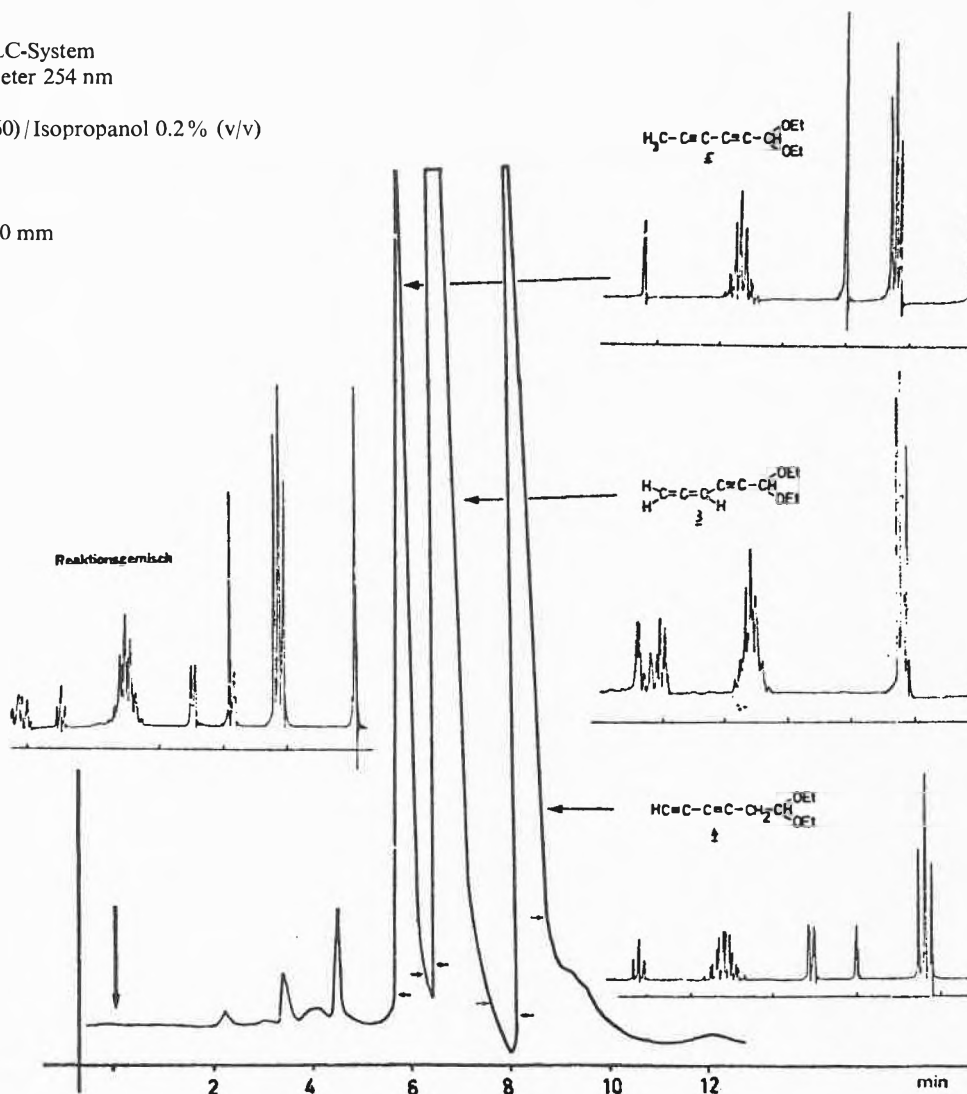
HPPLC ist die Methode der Wahl bei thermisch labilen Materialien, weil man unter milden Bedingungen arbeiten kann. In diesem Fall wurde in einem Lauf genügend reines Material isoliert für weitere Analysen- und Identifizierungsmethoden. Fig. 9 zeigt das Chromatogramm und einige NMR-Spektren. An Hand der NMR-Spektren erkennt man, dass die Reinheit der gesammelten Fraktionen eine sofortige Strukturaufklärung erlaubte.

Die Trennungen wurden anschliessend auch nach H/D-Austausch durchgeführt. Die schonenden Bedingungen erlaubten eine Isolierung ohne erneuten H/D-Austausch. Die präparative Trennung erlaubte, Ort und Ausmass der Deuterierung zu ermitteln. Ausserdem erhielt man Standards zur Reinheitsprüfung.

* Chromatogramme und NMR-Daten freundlicherweise zur Verfügung gestellt von M. de Barros Lins, C.G.B. Frischkorn, D. Unterlugauer und J. Krusche.

Fig. 9:

Instrument: Du Pont 830 HPPLC-System
 Detektor: Du Pont UV-Photometer 254 nm
 Zelle: präparative 1-mm-Zelle
 Mobile Phase: Petroläther (40/60)/Isopropanol 0.2% (v/v)
 injizierte Menge: 500 mg
 Flussrate: 50 cm³/min
 Trennzeit: 10 min
 Säule: 7 µm Kieselgel 23.4 × 440 mm

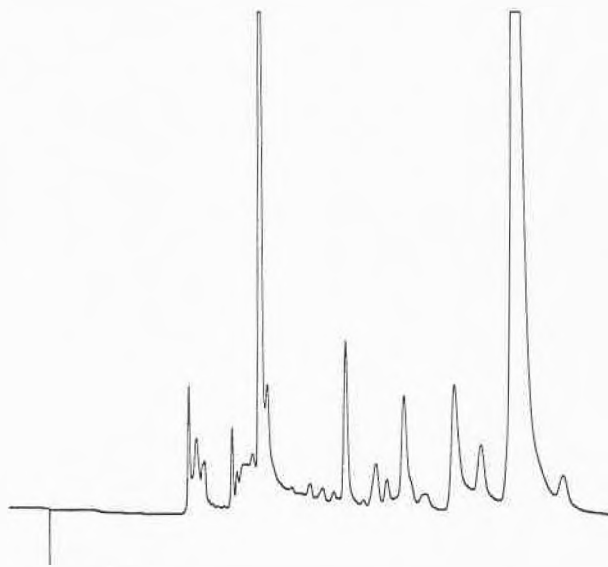


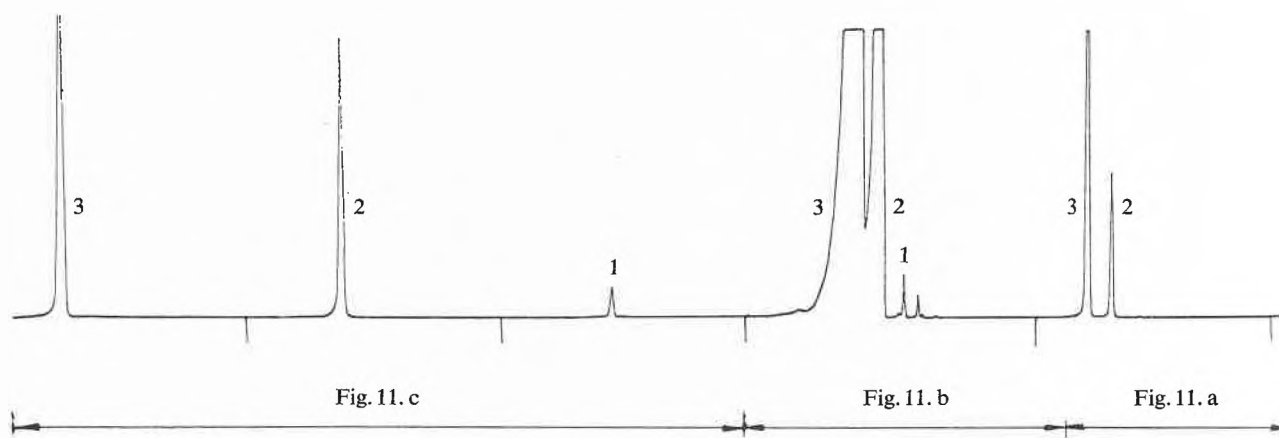
5.5 Bakterizide und Deodorantien in einer kommerziellen Seife

Diese Trennung, Fig. 10, zeigt die Trennung einer komplexen Mischung von Inhaltsstoffen in einer kommerziellen Seife unbekannter Zusammensetzung. Die Trennung erlaubt die Analyse und Bestimmung unbekannter Inhaltsstoffe in einem Konkurrenzprodukt. Die Analyse ist ein Beispiel für eine komplexe Mehr-Komponenten-Trennung.

Fig. 10:

Instrument: Du Pont 830 HPPLC-System
 Detektor: Du Pont UV-Photometer 254 nm
 Zelle: präparative 1-mm-Zelle
 Mobile Phase: Isooctan/Diäthyläther 95%/5% (v/v)
 injizierte Menge: 100 mg
 Flussrate: 50 cm³/min
 Trennzeit: ca. 14 min
 Säule: 7 µm Kieselgel 23.4 × 440 mm





Instrument: Du Pont 830 HPPLC-System
 Detektor: Du Pont UV-Photometer 254 nm
 Zelle: präparative 1-mm-Zelle
 Mobile Phase: Dichlormethan

injizierte Menge: (präparativ) 100 mg
 Flussrate: 50 cm³/min
 Trennzeit: 5 min
 Säule: 7 µm Kieselgel 23.4 × 220 mm

5.6 Trennung von Stellungsisomeren

In diesem Beispiel wurden zwei Isomere getrennt, die sich in der Stellung des Sauerstoffatoms unterscheiden (Fig. 11).

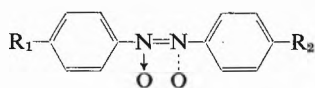


Fig. 11

Fig. 11.a) zeigt die analytische Trennung auf der präparativen Säule, Fig. 11.b) die präparative Trennung auf derselben Säule. Die Trennung erlaubt auch die Isolierung von Nebenkomponenten.

Die Reinheit wurde getestet, indem die isolierten Fraktionen direkt ohne weitere Einengung auf dieselbe Säule injiziert wurden (Fig. 11.c). Man erkennt speziell an Peak 1 die hohe Leistungsfähigkeit des präparativen Systems. Für die Reinheits-Tests wurde lediglich die Detektor-Empfindlichkeit geändert.

Wasserelektrolyse – Basis einer künftigen Wasserstoffwirtschaft

M. Braun *

BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie, Baden, Schweiz

Die Primärenergien der Zukunft (Kohle, Wasserenergie, Kern- und Sonnenenergie) fallen meist nicht am gewünschten Ort, nicht zur gewünschten Zeit und nicht in der gewünschten Form an. Die Verbindung zwischen Primärenergie und Energieendverbrauchern übernehmen Sekundärenergieträger wie beispielsweise die Elektrizität.

Ein Sekundärenergieträger, von dem viele Fachleute annehmen, dass er in Zukunft neben der Elektrizität und der Fernwärme zur Nutzung der Abwärme von Wärmeenergieanlagen eine wichtige Rolle spielen werde, ist Wasserstoff.

Wasserstoff weist nämlich folgende Vorzüge auf:

- Er ist kompatibel mit den zukünftigen Hauptenergiequellen, d. h., er lässt sich sowohl aus fossilen (Kohle, Teersande) als auch mit Hilfe nicht fossiler (Kernenergie, geothermischen und solaren) Energiequellen aus Wasser herstellen.
- Er ist kompatibel mit andern sekundären Energieträgern, z. B. mit der Elektrizität. Mit ihrer Hilfe kann er durch Elektrolyse aus dem Wasser gewonnen und in Brennstoffzellen oder Gasturbogeneratoren wieder in sie zurückverwandelt werden. Er eignet sich auch als Brennstoff für Heizenergieanlagen.
- Er ist kompatibel mit den meisten Energieendformen, d. h. er lässt sich beim Endverbraucher in elektrische Energie umwandeln. Er kann aber auch direkt in Wärmeenergiemaschinen (wie Kolbenmotoren oder Turbinen) oder in Haushalt und Industrie zu Wärmegewinnungszwecken verbrannt werden.

* Dr. M. Braun, Fachbereich Zentrallabor Konzerngruppe Schweiz, BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., CH-5400 Baden

- Wasserstoff ist speicherbar, sowohl im gasförmigen (Druckflasche, Aquiferspeicher) als auch im flüssigen (Kryotanks) oder festen Zustand (Metallhydride).
- Bei der Verteilung von Wasserstoff kann auf bestehende Infrastrukturen zurückgegriffen werden, z. B. auf Erdgasnetze nach geringfügigen Modifikationen.
- Er ist umweltfreundlich. Wasserstoff lässt sich aus Wasser herstellen. Einziges Nebenprodukt ist dabei Sauerstoff. Bei der Verbrennung von Wasserstoff entsteht wieder nur Wasser. Das Verbrennungsprodukt NO_x kann bei richtiger Prozessführung vermieden werden. Wasserstoff ist daher der sauberste chemische Brennstoff überhaupt; seine Verbrennung beeinflusst auch den CO_2 -Kreislauf der Natur nicht.
- Er ist bezüglich Sicherheit im praktischen Einsatz dem Erdgas ungefähr gleichzustellen.

Welche Teile einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft existieren bereits und welche sind noch zu entwickeln?

Schon heute gibt es einen ansehnlichen Markt für Wasserstoff. Damit ist selbstverständlich auch ein breites Know-how für Erzeugung, Speicherung, Transport und Verwendung vorhanden. Dieser Markt hat ein Volumen von über $270 \times 10^9 \text{ m}^3$, entsprechend $25 \times 10^6 \text{ t}$ und wächst mit rund 7 % pro Jahr (Tabelle 1).

Tabelle 1: Herkunft und Verbrauch von Wasserstoff heute

Marktvolumen: 1974 $270.10^9 \text{ m}^3 \triangleq 25.10^6 \text{ t}$

Wachstumsrate: ca. 7 % pro Jahr

a) Rohstoffe und Herstellungsverfahren (Welt 1974)

Rohstoff	Verfahren	Prozentanteil
Rohöl	Steam reforming Partielle Oxidation	48
Erdgas	Steam reforming Cracking	
Kohle	Vergasung Dampf/Eisen Prozess	16
Chloralkali-Elektrolyse		
Diverse	(z. B. Wasserelektrolyse)	3

b) Verbraucher (Welt 1974)

Verbraucher	Prozentanteil
Ammoniak	54
Raffinerien	38
– als Hydrierwasserstoff	22
– als Heizgas	16
Methanol	6
Diverses	2

Etwa 95 % stammen aus fossilen Quellen, zur Hauptsache aus Naphtha (einem Erdölderivat) und Erdgas. Rund 15 % werden aus Kohle erzeugt, nur 1–2 % durch Wasserelektrolyse, dem Prozess also, dem man die Hauptaufgabe bei der zukünftigen Wasserstoffherzeugung aus nicht fossilen Energiequellen zuordnet. Der überwiegende Teil des Wasserstoffmarktes ist ein gebundener Markt, d. h. der Wasserstoff wird beim

Verbraucher erzeugt, meist in direkt auf den spezifischen Zweck zugeschnittenen Anlagen. Mehr als 50 % der Weltproduktion wird in der Kunstdüngerindustrie (für Ammoniak) gebraucht, rund 40 % in Raffinerien. Die Herstellungsverfahren von Wasserstoff aus fossilen Quellen sind seit Jahren kommerziell erprobt; das wichtigste ist die Wasserdampfreaktion mit Naphtha oder Erdgas. Die Wasserelektrolyse ist ebenfalls ein erprobtes Verfahren; in den letzten Jahren sind neue Ideen zu seiner Verbesserung aufgetaucht, von denen hier die Rede sein wird.

Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wärme stehen noch im Forschungsstadium. Mit ihrer Kommerzialisierung ist in diesem Jahrhundert nicht mehr zu rechnen.

Dem heutigen Markt entsprechend besteht ein recht grosses Know-how in Transport und Speicherung von kleinen Wasserstoffmengen. Man hat aber auch 40 Jahre Erfahrung mit einem 400 km langen Industrie-rohrleitungsverbandssystem für Wasserstoff im Ruhrgebiet. Die Untertagespeicherung muss hingegen noch praktisch erprobt werden.

Über Transport und Lagerung von flüssigem Wasserstoff hat man im Rahmen des amerikanischen Welt-raumprogramms grosse Erfahrung gewonnen. So wird Wasserstoff heute in kommerziellem Rahmen flüssig in Eisenbahn- und Tanklastwagen transportiert und in grossen Kryotankanlagen gelagert. Grössere Flüssig-gasleitungen sind hingegen noch nicht kommerziell erprobt.

Für automotive Anwendungen steht die Speicherung von Wasserstoff in Form von Metallhydriden im Vordergrund. Erste Versuchsautomobile zeigten sehr ermutigende Resultate mit diesem System.

Anwendungen von Wasserstoff als Chemierohstoff und als Brenngas haben sich schon lange kommerziell bewährt. Wasserstoff hat sich ausserdem als bester Brennstoff für Brennstoffzellen erwiesen; ein kommerzieller Durchbruch dieser Technologie ist aber bis jetzt ausgeblieben. Beim Einsatz von Wasserstoff in Kolbenmotoren und Gasturbinen gibt es keine grossen technischen Hindernisse. Beide Arten von Antrieben wurden bereits erfolgreich mit Wasserstoff getestet. Es waren jeweils nur kleine Modifikationen gegenüber dem Betrieb mit konventionellen Brennstoffen nötig.

Für eine Einführung der Wasserstoffwirtschaft auf der Basis nicht fossiler Energiequellen müssen besonders die Wasserstoffgewinnungs- sowie auch die Transport- und Speichertechnologien noch verbessert werden.

Die Einführung der Wasserstoffwirtschaft kann fliegend erfolgen; das Tempo hängt von der Wirtschaftlichkeit ab.

Entwicklungsschwerpunkt bei BBC auf dem Gebiet der Wasserstoffwirtschaft ist die Wasserelektrolyse, und zwar aus drei Gründen:

1. liegt sie BBC als einem Elektrokonzern am nächsten;
2. ist die Entwicklung einer verbesserten Elektrolyse-

technik Bedingung für den Durchbruch der Wasserstoffwirtschaft;

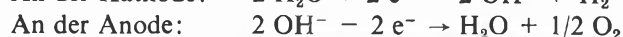
3. blickt BBC auf eine 75jährige Tätigkeit auf diesem Gebiet zurück. Dies macht das Unternehmen zu einem der erfahrensten Hersteller von Wasserelektrolyseanlagen. Für das Kunstdüngerwerk KIMA in Assuan baut BBC eine der grössten Wasserelektrolyseanlagen der Welt. Dabei handelt es sich um den Ersatz einer älteren Anlage anderer Herkunft, der 1980 abgeschlossen sein wird. Bei einem Elektrizitätsverbrauch von rund 160 MW wird die Kapazität 32400 m³ Wasserstoff pro Stunde betragen.

Neben der laufenden Entwicklung zur Verbesserung der bestehenden Technik laufen zur Zeit Forschungs- und Entwicklungsarbeiten an der sogenannten 2. Elektrolyseurgeneration.

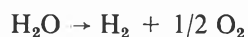
Doch zunächst zum Prinzip der Wasserstoffelektrolyse.

Prinzip der Wasserelektrolyse

Bei der Wasserelektrolyse wird Gleichstrom an eine elektrochemische Zelle mit inerten Elektroden angeschlossen (Abb. 1). Der Elektrolyt muss so beschaffen sein, dass nur die Wasserzersetzung stattfinden kann. Bei der heutigen Elektrolysetechnik wird eine wässrige Kalilauge verwendet. An den Elektroden laufen dann folgende Reaktionen ab:



Dies ergibt als
Bruttoreaktion
die Zersetzung
des Wassers nach



Dazu ist theoretisch eine elektrische Mindestspannung E_{th} notwendig, die der freien Energie ΔG dieser Reaktion entspricht.

Weitere Forderungen an den Elektrolyseur

Von einem Wasserelektrolyseur ist selbstverständlich auch zu fordern, dass er die Produktgase Wasserstoff und Sauerstoff vollständig getrennt herstellt, da sonst das explosible Knallgas entstehen würde. Wasserstoff bildet mit Luft bei Konzentrationen zwischen 4 und 75 Vol. % H₂ bzw. mit reinem Sauerstoff zwischen 4 und 94 % H₂ Knallgas. Ist der Wasserstoffgehalt kleiner als 4 oder grösser als 75 bzw. 94 %, so kann das Gemisch nicht explodieren, wohl aber verbrennen. Die Trennung von Wasserstoff und Sauerstoff wird im Elektrolyseur durch ein flüssigkeitsdurchlässiges, aber gasundurchlässiges Diaphragma aus Asbestgewebe bewirkt, das Anoden- und Kathodenraum voneinander trennt.

Entscheidend aber ist die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Dabei muss zwischen der Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu Konkurrenzverfahren einerseits und zur verfahrenseigenen Optimierung der Wirtschaftlichkeit andererseits unterschieden werden. Da die elektro-

lytische Wasserstoffgewinnung zu Energiezwecken gegenüber den fossilen Verfahren erst beim Auslaufen der Vorräte an Erdöl und Erdgas wirtschaftlich konkurrenzfähig wird, soll hier nur die Optimierung von Betriebs- und Investitionskosten der Wasserelektrolyse besprochen werden.

Bei konstanter Stromdichte ist die produzierte Wasserstoffmenge der Elektrodenfläche proportional. Die spezifischen Investitionskosten, das sind die Investitionskosten pro m² Elektrodenfläche, hängen sehr wesentlich von der Konstruktionsart und der Auswahl der verwendeten Materialien ab. Von BBC wird dabei die raumsparende sogenannte Bipolarbauweise angewendet, bei der bis zu 80 Zellen elektrisch in Serie geschaltet sind, der Strom aber nur an die beiden Endzellen angeschlossen wird. Die übrigen Zellwände wirken als Spannungsteiler. Die Bipolarbauweise ermöglicht eine sehr rationelle Fertigung, weil viele identische Teilstücke zum Einsatz gelangen. Abb. 2, 3 und 4 zeigen das Bauschema eines heutigen BBC-Elektrolyseurs sowie Montage und Einsatz.

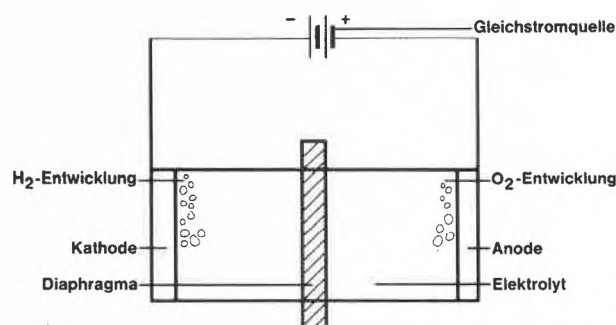
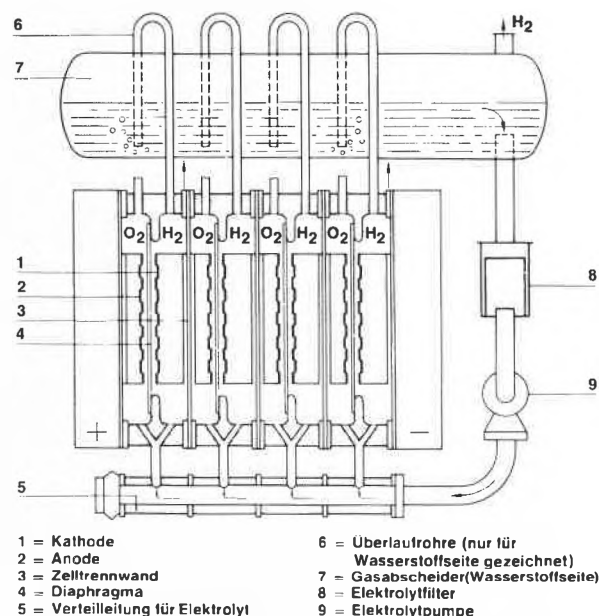


Abb. 1: Prinzipschema der Wasserelektrolyse.



- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1 = Kathode | 6 = Überlaufrohre (nur für Wasserstoffseite gezeichnet) |
| 2 = Anode | 7 = Gasabscheider (Wasserstoffseite) |
| 3 = Zelltrennwand | 8 = Elektrolytfilter |
| 4 = Diaphragma | 9 = Elektrolytpumpe |
| 5 = Verteilleitung für Elektrolyt | |

Abb. 2: Schnittbild eines heutigen BBC-Elektrolyseurs (schematisch).

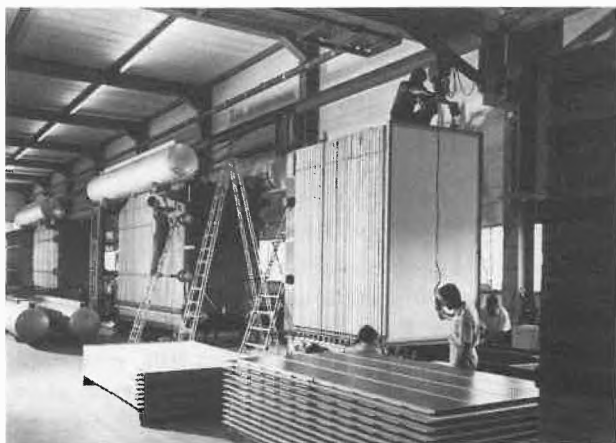


Abb. 3: Montage von Elektrolyseuren.

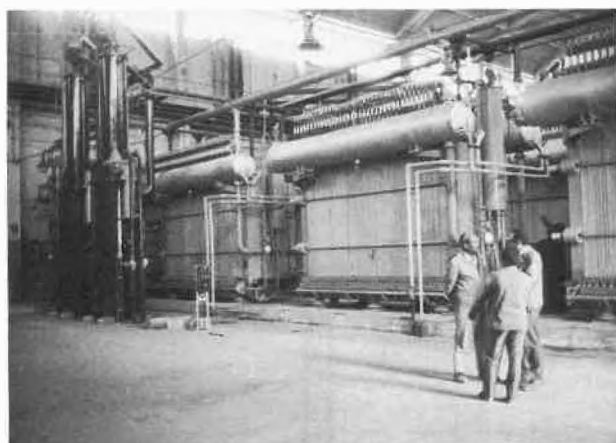


Abb. 4: Wasserstoffproduktion mit BBC-Elektrolyseuren in der Grossanlage KIMA in Assuan, Ägypten.

Links im Bild: Ein Doppelaggregat für Gaswaschung und Kühlung.

Das zentrale Problem: die Zellspannungscharakteristik

Die Betriebskosten eines Wasserelektrolyseurs sind vor allem eine Funktion des Wirkungsgrades und damit der Zellspannung; Überwachung und Unterhalt gehen bei guten Elektrolyseuren nämlich nicht wesentlich in die Betriebskosten ein.

Der Wirkungsgrad der Wasserelektrolyse ist gegeben durch:

$$\eta_{el} = \frac{1,48}{\text{Zellspannung [V]}}$$

Die Reduktion der Zellspannung bildet daher die wichtigste Aufgabe bei der Verbesserung der Elektrolysetechnik. Die Zellspannung U_z setzt sich im wesentlichen additiv aus vier Termen zusammen:

$$U_z = E_{th} + \eta_a + \eta_k + iR$$

wobei:

E_{th} = theoretisch notwendige Zersetzungsspannung

η_a = anodische Überspannung (materialbedingt)

η_k = kathodische Überspannung (materialbedingt); die beiden Überspannungen werden vom Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt verursacht.

iR = Ohmsche Verluste beim Durchgang des Stroms durch den Elektrolyten

i = Stromdichte

R = flächenbezogener Ohmscher Widerstand. Er hängt hauptsächlich von der Leitfähigkeit und dem Gasgehalt des Elektrolyten, von der Durchlässigkeit des Diaphragmas und vom Abstand der Elektroden ab.

Bei 25°C beträgt E_{th} 1,23 V und nimmt mit steigender Temperatur um 0,82 mV/°C ab, bei einer Verzehnfachung des Druckes um 44,4 mV zu. Auch η_a und η_k nehmen mit wachsender Temperatur leicht ab.

Aus der Gleichung für die Zellspannung ist ersichtlich, dass diese mit der Stromdichte ungefähr linear ansteigt. Ferner verläuft die Stromdichte nahezu umgekehrt proportional zu den Investitionskosten, d.h. ein Apparat mit hoher Stromdichte produziert viel Gas pro m² Elektrodenfläche und umgekehrt. Das entspricht der in der Technik häufigen Situation, dass bei stärkerer Belastung der Apparatur (d.h. bei höherer Stromdichte) die spezifischen Investitionskosten abnehmen, die spezifischen Betriebskosten (wegen des sinkenden Wirkungsgrades) dagegen steigen.

Für jede Anlage muss daher individuell das wirtschaftliche Optimum zwischen diesen beiden Kostenanteilen ermittelt werden, zumal dieses Optimum natürlich sehr stark vom Strompreis und von der Anzahl Betriebsstunden pro Jahr abhängt. BBC hat zur Berechnung dieses Optimums Rechenprogramme ausgearbeitet.

Bei konstanter Stromdichte kann die Zellspannung reduziert und damit der Wirkungsgrad gesteigert werden, durch:

- Erhöhung der Betriebstemperatur,
- Verwendung sogenannter aktivierter Elektroden, d.h. Elektroden mit besonders kleiner Überspannung,
- Reduktion des flächenbezogenen Ohmschen Widerstandes R .

Diese technischen Möglichkeiten wurden für die bestehende Elektrolyseurgeneration in einem dreijährigen Entwicklungsprogramm voll ausgeschöpft (Tabelle 2).

Tabelle 2: Erreichter Stand der konventionellen, kommerziellen BBC-Elektrolysetechnik

Zellspannung	2,05 V bei 2 kA/m ² Stromdichte ohne aktivierte Elektroden entsprechend 72 % Wirkungsgrad
Stromdichte	1,5–2,5 kA/m ²
Betriebstemperatur	80°C
Wasserstoffreinheit	99,8 %
Sauerstoffreinheit	99,6 %
Produktionskapazität pro Einheit	5 bis 260 m ³ H ₂ /h, ab Ende 1978 bis zu 500 m ³ H ₂ /h
Druck der Gase	atmosphärisch
Verfügbarkeit der Anlage	98 %
Standzeit	20 bis 40 Jahre, mit Generalrevision nach jeweils 8 bis 12 Jahren

Das Programm wird in diesem Jahr auslaufen. Trotz der grossen Fortschritte zeigten sich aber auch klare Grenzen dieser Technik. Deshalb arbeitet BBC heute

auch an neuen Wasserelektrolysetechniken. Die oben beschriebenen Gesetze und Abhängigkeiten bleiben dabei selbstverständlich gültig, doch machen es einige prinzipiellen Neuerungen möglich, die Grenzen der heutigen Elektrolysetechnik zu überschreiten. Die neuen Techniken, man spricht auch von der 2. Wasserelektrolyseurgeneration, befinden sich allerdings alle noch im Laborstudium. Man erwartet von ihnen einen Wirkungsgrad von mehr als 80 % bei bis 2–3 mal kleineren spezifischen Investitionskosten. Die ersten Resultate sind erfolgversprechend.

Gegenwärtig stehen drei neue Verfahren, jedes mit andern technischen Problemen, miteinander im Wettstreit:

Die wässrige alkalische Hochdruckelektrolyse (HDE)

Dabei wird, wie bei der heutigen Technik, eine wässrige alkalische Lösung erhöhter Konzentration bei einer Temperatur bis zu 160°C elektrolysiert. Um ein Sieden und zu hohe Wasserverluste durch Verdampfen zu verhindern, wird die Elektrolyse unter erhöhtem Druck durchgeführt. Durch die erhöhte Temperatur erhält man eine Reduktion der Zellspannung. Abb. 5 zeigt eine für Druckwerte bis 100 bar und Temperatur bis zu 200°C ausgelegte Versuchsanlage, mit der zur Zeit spezielle Probleme dieser Technik abgeklärt werden, die vor allem die chemische Beständigkeit von Diaphragma- und Dichtungsmaterialien betreffen.

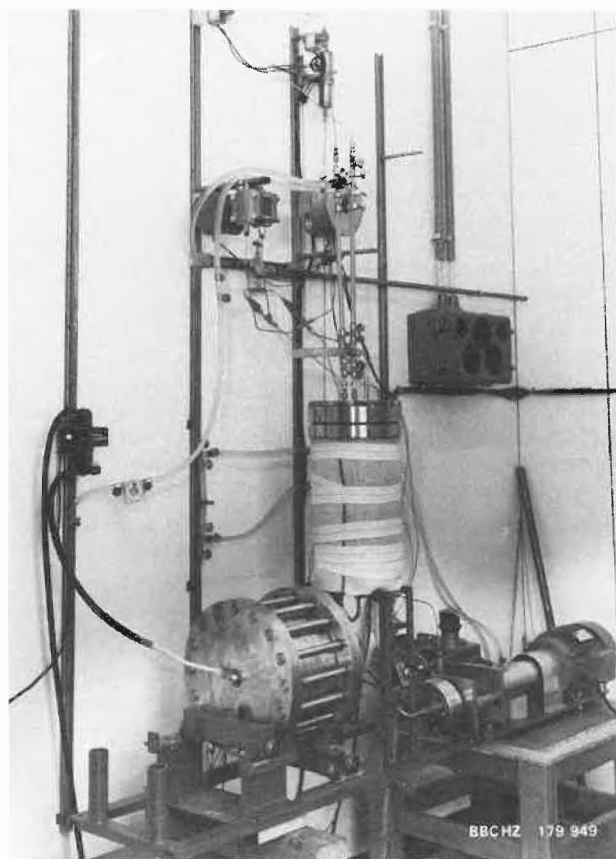


Abb. 5: Versuchsanlage zur Entwicklung der Hochdruckwasser-elektrolyse.

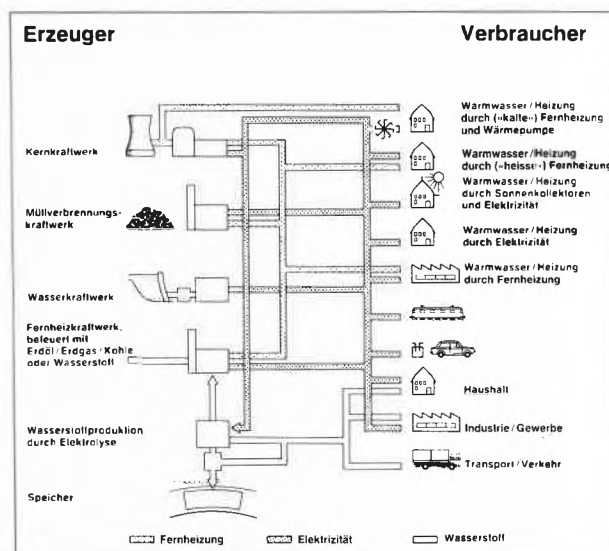


Abb. 6: Energiekonzept mit teilweiser oder totaler Substitution des Erdöls.

Die Elektrolyse mit einem Solid Polymer Elektrolyte (SPE)

Das Verfahren, ursprünglich von der amerikanischen Firma General Electric für Brennstoffzellen von Raumschiffen entwickelt, ist dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt an Stelle der Lauge eine Ionenaustauschermembran verwendet wird. Diese Membran wirkt gleichzeitig als Diaphragma. Die Membran kann sehr dünn (z. B. 0,1 mm) gehalten werden, was die Ohmschen Verluste stark reduziert. Auch diese Elektrolyse wird vorzugsweise bei erhöhter Temperatur (120 bis 150°C) und erhöhtem Druck (bis zu 200 bar) betrieben.

Das technische Hauptproblem ist die chemische Beständigkeit des Anodenmaterials, das mit der sauren Membran in Berührung kommt und damit starken Korrosionseinflüssen ausgesetzt ist.

Die Hochtemperaturelektrolyse (HTE)

Wasserdampf kann bei hohen Temperaturen (600 bis 1000°C) in einer Zelle elektrolysiert werden, die eine Zirkonoxidkeramik als Elektrolyt enthält. Die Keramik leitet Sauerstoffionen und wirkt gleichzeitig als Diaphragma und Elektrolyt. Der Vorteil dieser Elektrolysetechnik besteht darin, dass bei so hohen Temperaturen keine Überspannungen mehr auftreten und auch die Ohmschen Verluste klein sind.

Eine technische Schwierigkeit liegt darin, dass bei der Betriebstemperatur von ca. 800°C immer ein Gemisch von Wasserstoff und Wasserdampf anfällt. Dieses Gemisch kann heute nur durch Abkühlen und Auskondensieren getrennt werden, ein verfahrenstechnisches Handicap dieser Technik. Daneben treten die üblichen Materialprobleme von Hochtemperaturtechniken auf. Da bis jetzt noch nicht entschieden werden konnte, welche der drei Techniken die vorteilhafteste ist und

bei welcher die technischen Schwierigkeiten am leichtesten überwunden werden können, hat man bei BBC bis Ende 1977 alle parallel verfolgt. Die Arbeiten werden dezentral durchgeführt und zwar

- im Zentrallaboratorium der Konzerngruppe Schweiz in Baden
- in der Konzerngruppe Frankreich
- im Konzernforschungszentrum Dättwil
- im Zentrallabor Heidelberg

Ab 1978 wird jedoch die HTE-Technik nunmehr in reduziertem Rahmen verfolgt. Sie wird ihre Marktreife voraussichtlich viel später erreichen als die beiden andern, mit denen in den frühen Achtzigerjahren gerechnet werden kann.

Gewässerschutz bleibt eine anspruchsvolle Aufgabe Jahresbericht 1977 der EAWAG

Seit einigen Jahren beschäftigt sich die Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), eine Annexanstalt der beiden ETH, vermehrt mit Fragen der Gewässerschutzplanung. Darüber informiert unter anderem der Jahresbericht 1977. Der erhebliche Aufwand für den Gewässerschutz, etwa 1,5% des Bruttosozialproduktes, rechtfertigt eine kritische Würdigung des Geleisteten und darauf aufbauend Vorschläge für das weitere Vorgehen.

«Projekt 2000»: Bilanz und Aufgaben des Gewässerschutzes

Im Projekt 2000 werden die Fragen behandelt, wie die Gewässerqualität mit möglichst kleinem Aufwand verbessert oder erhalten werden kann. Zusätzlich wird untersucht, welche rechtlichen und finanziellen Folgen diese Massnahmen haben, wer sie ausführt und wer die Kosten tragen sollte, eventuell nach dem Verursacherprinzip. Die Resultate sind als Diskussionsbeitrag für die künftige Gestaltung des Gewässerschutzes gedacht.

Eine Bestandesaufnahme im Rahmen des «Projektes 2000» ergab, dass Anfang 1977 60% der Bevölkerung sowie die meisten Industrien an 700 öffentliche Kläranlagen angeschlossen waren und 15% des Industrieabwassers ausschliesslich in betriebseigenen Anlagen gereinigt wird. Trotzdem erfüllten erst 30% der Fliessgewässer die gesetzlichen Qualitätsanforderungen voll und alle grösseren Seen haben weiterhin eine erhöhte Phosphatbelastung. Neben verschärften Kontrollen von Abwasserleitungen sollten vor allem weitere Anstrengungen unternommen werden, um den Anfall von Schmutzstoffen aus Produktionsprozessen minimal zu halten und um die Verwendung von schädlichen Stoffen zu begrenzen.

Zusammenfassung

Es sind also die Voraussetzungen geschaffen worden, elektrolytisch gewonnenen Wasserstoff als wichtigen Sekundärenergieträger – neben Elektrizität und Fernwärme – allmählich auf dem freien Energiemarkt einzuführen. Der folgende Zeitplan erscheint nicht unrealistisch.

1. Stufe (ab ca. 1985): Allmähliche Substitution von fossil hergestelltem Wasserstoff für die chemische Industrie durch solchen, der auf der Basis von nuklearer Schwachlastenergie oder entfernten Wasserkraften durch Elektrolyse gewonnen wird.

2. Stufe (nach 2000): Allmähliche Substitution von Erdgas und Erdöl durch nicht fossil erzeugten Wasserstoff für reine Energiezwecke. Dabei kann dem Erdgas in einer ersten Phase bis zu 10% Wasserstoff zugemischt werden, ohne dass die Gasinstallationen geändert werden müssten.

Der zeitliche Ablauf der Marktdurchdringung von Wasserstoff wird vor allem von der relativen Entwicklung der Preise von Elektrizität und fossilen Brennstoffen bestimmt werden.

Abb. 6 zeigt, wie man sich ein Energiekonzept mit teilweiser oder totaler Substitution von Erdöl und Erdgas vorstellen könnte.

Grundsätzlich müssen nach Gewässerschutzgesetz alle Abwasserleitungen bis 1982 an Kläranlagen angeschlossen oder aufgehoben sein. Das lässt sich aus finanziellen Gründen kaum verwirklichen. Überdies würden diese Sanierungen bei schwer belasteten Gewässern nicht zur gewünschten Wasserqualität führen. Ein Neuüberdenken des Gewässerschutzkonzeptes drängt sich daher auf, ohne dabei die gesetzlichen Qualitätsziele anzutasten, das heisst die Gewässer sind in der Schweiz in einem ähnlichen Zustand zu halten, wie er für unbesiedelte Gebiete typisch ist.

Untersuchung von Bächen und Flüssen

In einer anderen wichtigen Untersuchung wurde an 450 Stellen eine Übersicht über den Zustand der schweizerischen Fliessgewässer gewonnen. Direkt sichtbare Folgen der Verschmutzung wie Kolonien bestimmter Wimpertierchen oder Eisensulfidflecken wurden notiert, je zwei Wasserproben chemisch untersucht und die Zusammensetzung der Wirbellosenfauna abgeschätzt, die mit der Wasserqualität zusammenhängt. Die Resultate ermöglichen, besonders gefährdete Gewässer zu erkennen, für die ausgedehntere Untersuchungen über den Zustand und über zusätzliche Schutzmassnahmen nötig sind.

Seenforschungslaboratorium EAWAG

Der Neubau des Seeforschungslaboratoriums Kastanienbaum wurde im Juni 1977 eingeweiht. Der Betrieb läuft wegen des anhaltenden Personalstopps noch nicht voll. Im Neubau können vermehrt Ausbildungskurse, vor allem für Lehrer aller Stufen, Mittelschüler und Studenten durchgeführt werden. PKL

Der Jahresbericht kann bezogen werden bei Herrn Dr. U. Bundi, EAWAG, CH-8600 Dübendorf, Tel. 01 8208131.

Seit mehr als 20 Jahren industrielle Wärmeversorgung

Dampfkessel

HEIZA 6730 Neustadt

neu oder gebraucht
liefert, vermietet, montiert

Tel. (0 63 21) 8 00 26 Telex 4 54 860

Leserdienst 19

Im Frühjahr 1979
erscheint

RÖMPP CHEMIE LEXIKON

8. völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage in 6 Bänden

Wir merken Sie gern für den in etwa 3 Monaten erscheinenden ausführlichen Prospekt vor.

Bestellungen an:

WEPF & CO.,

Buchhandlung
Eisengasse 5, 4001 Basel
Telefon 061 25 63 77
Telex 62 027

Leserdienst 16

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

- Bänziger Robert*, Dipl.Chem.HTL, Wiesenstrasse 7, 5430 Wetztingen
Brun Christian, Stud.Chem.HTL Winterthur, Quellenstrasse 7, 8307 Effretikon
Fräfel Sergio, Stud.Chem.HTL Winterthur, Röchlibachsteig 1, 8037 Zürich
Gantner Charles, Stud.Chem.HTL Winterthur, Hompelstrasse 1, 9008 St.Gallen
Hürzeler Marianne, Dipl.Chem.HTL, Holestrasse 159, 4054 Basel
Kradolfer Hanspeter, Dipl.Chem.HTL, Langmattweg 26, 4123 Allschwil
Stebler Walter, Dipl.Chem.HTL, Mischelstrasse 59, 4153 Reinach
Weber Peter, Stud.Chem.HTL Winterthur, Tischenloo 23, 8800 Thalwil
Dr. Frederico Graf, Institut für physikalische Chemie der ETH, Universitätsstrasse 22, 8006 Zürich

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

Chronik

Ehrungen, Ernennungen:

Prof. Giorgio Semenza, Ordinarius für Biochemie an der ETH Zürich, wurde von der italienischen Gesellschaft für experimentelle Biochemie zum Ehrenmitglied ernannt.

Prof. Kurt Wüthrich, Extraordinarius für Biophysik an der ETH Zürich wurde zum Generalsekretär der International Union of Pure and Applied Biophysics (IUPAB) gewählt.

Beförderungen

Universität Basel: *Dr. Andreas D. Zuberbühler*, Privatdozent am Institut für anorganische Chemie, wurde zum ao Professor für anorganische Chemie befördert.

Veranstaltungen

Symposium über «Ionophore und Ionentransport durch Membranen»

Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 30. März 1979, 9.20–18.00, Auditorium Maximum, Rämistrasse 101, ETH Zürich

Wissenschaftliches Programm

1. *J. M. Lehn*, Université de Strasbourg: "The Design of Molecular Receptors and Carriers for Cations and Anions".
2. *W. Simon*, ETH Zürich: «Neutrale Ionophore: Eigenschaften und analytische Anwendung».

3. *P. Läger*, Universität Konstanz: «Ionencarrier und Ionenkanäle in bimolekularen Lipidmembranen».
4. *J. W. Westley*, Nutley, N.J.: «Biosynthesis, Structure and Activity of the Carboxylic Acid Ionophores».
5. *F. Vögtle*, Universität Bonn: «Synthese und Komplexchemie von Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Hohlräumen und Pseudohohlräumen».

8.–11. April 1979 in Montreux: Der Schweizerische Ingenieur- und Architektenverein hält ein europäisches Symposium ab: Computer Application in Chemical Engineering. Auskunft: Conventus, 61, avenue de Cour, CH-1007 Lausanne.

Buchbesprechungen

Chemie für Mediziner

Von *B. Krieg*, 2. Auflage. VIII + 303 Seiten. De Gruyter Lehrbuch 1978, Plastikeinband DM 36,-.

Das vorliegende Lehrbuch umfasst sowohl einen Teil über allgemeine und anorganische Chemie (S. 1–142) in dem die wesentlichsten Grundlagen erläutert werden, als auch einen Teil über organische Chemie (S. 142–285), in dem die Struktur und die Stereochemie organischer Moleküle, die Grundgerüste und die verschiedenen mono- und polyfunktionellen Verbindungen behandelt werden. Das Lehrbuch ist ausserordentlich knapp gefasst, wobei der Schwerpunkt auf der klaren Definition der einzelnen Begriffe und der Stofflehre liegt, während die Eigenschaften der einzelnen Stoffklassen z. T. nur sehr kurz erwähnt werden. Auf mechanistische Aspekte der Reaktionen, welche das Verständnis fördern können, wird grösstenteils vollständig verzichtet. Positiv hervorzuheben sind die zahlreichen farbigen Abbildungen, in denen die wichtigen Strukturelemente durch verschiedene Farben klar hervorgehoben sind. Wegen seiner knappen Abfassung eignet sich das Lehrbuch insbesondere für die Vorbereitung auf Prüfungen.

H. Pfander

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk: Iridium. Lieferung 2: Verbindungen. XXXII + 267 Seiten. Redakteur: *K. Swarts*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Preis: Gebunden DM 693,-. Der Gmelin-Band «Iridium» wurde 1938 publiziert. In der Zwischenzeit haben sich die Kenntnisse über die Koordinationschemie beträchtlich erweitert. Vor allem in den letzten beiden Jahrzehnten hat die Iridiumchemie einen grossen Aufschwung erlebt, der nicht zuletzt auf die katalytischen Eigenschaften verschiedener Iridiumverbindungen zurückzuführen ist. Die Behandlung des Iridiums stellt gemäss den Angaben des Gmelin-Instituts einen ersten Schritt dar zur Neu-Beschreibung der Platin-Metalle. Diese Entwicklung wird zweifellos von einer grossen Zahl von Anorganikern und Metallorganikern begrüsst werden; denn gerade auf diesem Gebiet ist eine Aktualisierung des «Gmelin» dringend notwendig. Im vorliegenden Ergänzungsband 2 wird hauptsächlich die Koordinationschemie des Iridiums behandelt. Diese Kapitel wurden vom Verfasser (*W. P. Griffith*) in englischer Sprache verfasst. Die einfachen Verbindungen des Iridiums sind auch eingeschlossen, nehmen aber wenig Platz ein. Vor dem Aufsuchen eines bestimmten Iridiumkomplexes empfiehlt sich eine Lektüre des Vorworts, in dem das System der

Reihenfolge, in der die Liganden behandelt werden, erläutert ist. Die Literatur ist bis Ende 1975 ausgewertet. *H. Güdel*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Formula-Index, Vol. 9: Cm–Fr. XV + 292 Seiten. Hauptredakteur: R. Warncke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Preis: Gebunden DM 681,-.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk: Fe-(Organische) Verbindungen, Teil B2: Einkernige Verbindungen. X + 250 Seiten. Hauptredakteur: U. Krücker. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Preis: DM 573,-.

Der vorliegende Band setzt die B-Reihe der Eisen-Organischen Verbindungen fort (Ferrocen und seine Derivate werden in der A-Reihe besprochen). Er beschreibt einkernige Fe-Verbindungen, die eine $(\text{CO})_4\text{-Fe}$ -Gruppe enthalten. Nach der Säure $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ und ihren Anionen bzw. Salzen werden Verbindungen vom Typ $(\text{CO})_4\text{Fe}^2\text{D}$ und $(\text{CO})_4\text{Fe}^1\text{L}$ beschrieben. Die Literatur ist bis 1976 vollständig, vereinzelt bis Mitte 1977 ausgewertet. Der Benutzer wird ein Summenformelregister und ein Ligandenformelregister für die Bände B1 und B2 zu schätzen wissen. *P. Schindler*

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Hauptwerk: Uran. Ergänzungsband, Teil C: Die Verbindungen. XVIII + 321 Seiten. Redakteure: Lieselotte Berg et al. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Preis gebunden DM 763,-.

Wegen ihrer Bedeutung als Kernbrennstoffe sind die Sauerstoffverbindungen des Urans in den letzten zwei Jahrzehnten sehr intensiv untersucht worden. Dem technologisch besonders wichtigen UO_2 soll in der Gmelin-Reihe ein eigener Band (C4) gewidmet werden. Im vorliegenden Band C2 wird die im Band C1 begonnene Behandlung von Sauerstoffverbindungen des Uran fortgeführt. Die beiden Kapitel 3.9 «Triuranoxoxid U_3O_8 » und 3.10 «Urantrioxid UO_3 » nehmen 250 Seiten ein, gefolgt von den beiden kürzeren Kapiteln 3.11 «Uranoxidhydrate und Uranhydroxide» und 3.12 «Uranperoxide». Die Literatur ist bis Mitte 1976 ausgewertet. Dieser Band enthält neben viel chemischer und physikalischer Information eine grosse Zahl von Hinweisen auf technische Prozesse. Er wird deshalb auch für den Brennstofftechnologien von Bedeutung sein. *H. Güdel*

Die systematische Nomenklatur der Organischen Chemie

Von D. Hellwinkel. Heidelberger Taschenbücher, Band 135. VIII + 170 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Preis geheftet: DM 19,80.

Der Autor unterstützt mit dem vorliegenden Band das Anliegen der «International Union of Pure and Applied Chemistry», der IUPAC, mit vereinheitlichter Grammatik und vereinheitlichtem Vokabular für die Symbolsprache der Chemie die Kommunikation über Fach- und Sprachgrenzen hinweg zu erleichtern. In diesem als «Gebrauchsanweisung» untertitelten Werk werden die notwendigen Regeln für den Bereich der Organischen Chemie in deutscher Sprache vorgestellt, kurz kommentiert und anhand sorgfältig ausgewählter Beispiele veranschaulicht. Der Band enthält zudem eine Einführung in die «Wiswesser Line Notation», ein Kodierungssystem für das Registrieren struktureller Information in der Chemie für die elektronische Datenverarbeitung, das mittlerweile die weiteste Verbreitung gefunden hat. *K. Meier*

Chemical Engineering

By J. M. Coulson et al. Vol. 1 XIII + 449 pages. Pergamon Press, Oxford/New York/Toronto/Sydney/Paris/Frankfurt. Paperback US\$ 15,-.

It is now almost twenty five years since the first appearance of the first volume of Coulson and Richardson's *Chemical Engineering*. This was one of the first English language text books on chemical engineering originating from the eastern side of the Atlantic and was characterised by its combination of a sound treatment of the fundamentals of fluid flow and heat and mass transfer with a presentation of the practical details of the equipment used in these operations. Both aspects of the subject are essential for the proper training of a chemical engineer and the book was quickly established as a standard text in English-speaking university departments of chemical engineering. The move from the British to the SI system of units in the United Kingdom has resulted in a third edition in which all quantities are now expressed in SI units.

Apart from this change the text remains largely as in the second edition, but some new material has been added, for example on the flow of gas-liquid mixtures and in the chapter on mass transfer.

The use of SI units makes the book much more readily accessible to a wider circle of readers. It is a pleasure to recommend this well established text in its new form as soundly based, practical and readable. *D. W. T. Rippin*

Topics in Current Chemistry

Vol. 75: Organic Chemistry and Theory. Managing Editor: F. L. Boschke. IV + 187 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Price Cloth DM 78,-.

Balzani and collaborators discuss chemical properties (such as bimolecular electron transfer reactions) of optically excited states of transition-group complexes, such as dipyrrolyl chelates and the uranyl ion, and emphasize the importance of electron transfer bands (both from and toward the ligands) and of formation of exciplexes from the excited states. 8 authors from Colorado discuss the photochemical reactivity of keto-imino ethers, and especially the photocycloaddition to the carbon-nitrogen double bond. The next chapter treats calculations of correlation energy in a rather abstract fashion, though a few numerical results are mentioned. The last review introduces a new measure of chemical chirality for describing asymmetric syntheses, and makes a careful analysis of a thorny problem. Fortunately, an author index is still given for the last 50 volumes of the series. It is obvious that this particular volume has something for most tastes. *C. K. Jørgensen*

Cyclodextrin Chemistry

Bender M. L., Komiyama M.: Reactivity and Structure. Concepts in Organic Chemistry, vol. 6. Hrsg. von Klaus Hafner, Charles W. Rees et al. Springer, 1978, 14 figs., 37 tabl. X + 96 Seiten. Fr. 44,-.

Das Buch gibt einen sehr klaren und umfassenden Überblick über den Stand der Forschung auf dem Gebiet der Cyclodextrinchemie. Nach einer kurzen Einleitung und der Behandlung der Struktur und der physikalischen Eigenschaften dieser Stoffklasse wird die Komplexbildung dieser cyclischen Oligosaccharide eingehend behandelt. Das Schwergewicht liegt in der Besprechung der wichtigsten Eigenschaft der Cyclodextrine, nämlich der Katalyse einer grossen Anzahl von verschiedenen Reaktionen. Dabei werden sowohl kovalente als auch nicht-kovalente und asymmetrische Katalysen behandelt. Das Werk ist sehr klar aufgebaut und erlaubt sowohl rasch einen Überblick über das Gebiet zu erhalten, als auch dank dem umfassenden Literaturverzeichnis (die Literatur ist bis März 1977 berücksichtigt) den neusten Stand der Forschung zu erfassen. *H. Pfander*

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Die neuesten Routine-Spektrophotometer für den UV- und sichtbaren Bereich mit Mikrocomputerelektronik von Perkin-Elmer:

Bisher mussten die Anwender von Routine-Spektrophotometern im Preisbereich unter SFr. 15000.– aus Budgetgründen entweder auf die Zweistrahl-optik oder auf den Gittermonochromator oder auf die Mikrocomputerelektronik oder gar auf alle diese Merkmale eines Mittelklassegerätes verzichten.

Mit dem nichtregistrierenden UV/VIS-Spektrophotometer 550A und dem registrierenden UV/VIS-Spektrophotometer 550S bietet Perkin-Elmer Geräte für die Routine an, die auf den bewährten Spektrophotometern 554 und 552 aufbauen und mit Zweistrahl-optik, Gittermonochromator und moderner Mikrocomputerelektronik ausgerüstet sind.

Gerätesysteme und Zubehör für praktisch alle Routine-Anwendungen stehen zur Auswahl.

Modell 550A nichtregistrierendes Zweistrahl-Spektrophotometer

Für Substratbestimmungen, für kinetische Messungen, für manuelle oder automatische Serienmessungen ist das nichtregistrierende Spektrophotometer 550A in den meisten Fällen ausreichend. Folgende Eigenschaften sind besonders bemerkenswert:

Zweistrahl-optik
Gittermonochromator mit 2 nm Auflösung
Extinktionsbereich -0.3 bis $3 E$
Wellenlängenbereich 195–750 nm
Wellenlängengenauigkeit $+0.5$ nm
Vorjustierte Lichtquellen
Automatische Filterumschaltung
Mikrocomputerelektronik
Automatischer Nullabgleich
Automatische Konzentrationseichung
Digitalanzeige von Konzentrationen und Wellenlänge
Berechnung der Reaktionsrate

Modell 550S registrierendes Spektrophotometer 550S

Für erhöhte Ansprüche, z.B. zum Registrieren von Spektren auf einem Streifenschreiber, bietet das Spektrophotometer 550S folgende zusätzliche Eigenschaften zum Spektrophotometer 550A:

Schrittmotorantrieb mit fünf Geschwindigkeiten
Vorwahl eines Registrierbereiches
Korrektur der 0-Extinktionslinie mit Untergrundkompensator

% T-, Extinktions- und Konzentrationskala

Erste und zweite Ableitung des Spektrums
Sieben wählbare Zeitkonstanten
Eingabe der Schreiberskala über Tastenfeld

Leserdienst 29

Seit 1.1.79 – Neu bei der IG:

Dako-Immunglobuline

Dako-Immunglobulins AS wurde im Jahr 1966 in Kopenhagen/Dänemark gegründet. Die neuen immunchemischen Techniken, die seit Beginn der sechziger Jahre hauptsächlich in Skandinavien entwickelt worden sind und inzwischen weltweite Verbreitung gefunden haben, fordern standardisierte, hochspezifische Antiseren mit konstanter Qualität. Dako ist es gelungen, in Zusammenarbeit mit bedeutenden wissenschaftlichen Instituten auf dem Gebiet der Entwicklung und Herstellung hochgereinigter Protein- und Immunglobulinfraktionen neue Massstäbe zu setzen, die zu einer weltweiten Verwendung der Dako-Immunglobuline geführt haben.

Gewinnung der Antiseren

Dako-Immunglobuline sind hochtitrige Antikörper von hoher Avidität, die in einem weiten Konzentrationsbereich ausgezeichnet präzipitieren. Alle Dako-Antikörper gegen menschliche Proteine werden durch Immunisierung von Kaninchen gewonnen, da Humanseren nur selten Präzipitine gegen Serumproteine des Kaninchens enthalten. Menschliche Präzipitine gegen Serumproteine von Schaf, Ziege oder Schwein sind dagegen häufiger, so dass v.a. beim Einsatz empfindlicher Techniken Störungen mit Antiseren dieser Tierspecies auftreten können.

Reinigung

Dako-Immunglobuline werden aus dem Antiserum durch Aussalzen und Ionenaustauschchromatographie isoliert. Durch dieses schonende Reinigungsverfahren werden Immunglobulin-Fractionen erhalten, die nur noch in äusserst geringem Umfang (ca. 10%) andere Serumproteine ohne Antikörper-Aktivität enthalten. Derartige gereinigte Immunglobulin-Fractionen sind ausserordentlich stabil.

Antikörper-Titer

Der von Dako angegebene Antikörper-Titer legt fest, wieviel μg Antigen zu 1 ml eines monospezifischen Antikörpers in Lösung zugegeben werden müssen, damit im

Überstand des entstehenden Immunpräzipitats weder Antigen noch Antikörper nachgewiesen werden können (*Sewell: Science Tools 14* [1967] 11). Darüber hinaus werden auch Titer-Angaben gemacht, die auf der Methode der radialen Immundiffusion (SRI) beruhen (*Becker: Immunochem. 6* [1969] 539).

Die von Dako garantierte Abweichung des Titers von Charge zu Charge beträgt durchschnittlich 2% (max. 10%). Die Dako-Antiseren zeichnen sich damit durch eine sehr hohe Produktkonstanz gegenüber vergleichbaren Antiseren anderer Provenienz aus.

Qualität

Die Qualität der Dako-Immunglobuline wird durch folgende Faktoren sichergestellt:

- Verwendung hochgereinigter Antigene zur Immunisierung
- spezielle Immunisierungsverfahren
- hoher Reinheitsgrad der Immunglobulinfraktionen.

Die Spezifität und Reinheit der Antiseren werden von Dako routinemässig mit «crossed immunoelectrophoresis» unter Verwendung der Coomassie-Brillant-Blue-Anfärbung kontrolliert.

Stabilität

Bei Kühlschranktemperatur beträgt der Verlust an Antikörper-Aktivität bei Dako-Produkten nur etwa 2% pro Jahr, da der Anteil an immunologisch inaktiven Begleitproteinen ausserordentlich niedrig ist.

Einsatzgebiete

Neben den klassischen Verfahren wie

- Immunelektrophorese und
 - radiale Immundiffusion
- eignen sich Dako-Antiseren besonders gut für:
- quantitative nephelometrische Techniken (z.B. Lasernephelometrie)
 - quantitative Weiterentwicklungen der Immunelektrophorese (z.B. Laurell-rocket-Technik, crossed-immunelectrophoresis), sowie für
 - die häufigsten Immunfluoreszenz-Methoden.

Dako Fitc-markierte Antiseren entsprechen besonders den hohen Qualitätsanforderungen, die auf internationalen Kongressen zur Standardisierung der Immunfluoreszenz-Methodik erhoben worden sind.

Dako Peroxydase-markierte Antiseren sind durch spezielle Koppelungsverfahren be-

sonders geeignet für lichtmikroskopische Anwendung, für die Bestimmung menschlicher Immunglobuline mit der Elisa-Technik und zur Verstärkung der Immunpräzipitation im Gel und auf Celluloseacetat als Träger.

Weitere Informationen erhalten Sie mit
Leserdienst 30

Automatischer Stickstoffanalysator ANA 1400

Die automatische Bestimmung des Stickstoffgehaltes von bis zu 50 organischer und/oder anorganischer Proben wird durch den automatischen Stickstoffanalysator ANA 1400 ermöglicht. Aufbauend auf dem Prinzip der totalen Verbrennung bei 1700–1800°C und anschließender Nachoxidation entstehen Kohlendioxid (CO_2), Wasser (H_2O), elementarer Stickstoff (N_2) und Stickoxide (N_xO_y). Die Stickoxide werden quantitativ zu elementarem Stickstoff (N_2) reduziert, Kohlendioxid und Wasser quantitativ abgetrennt und die Stickstoffmenge mit einer Wärmeleitfähigkeitsmesszelle bestimmt. Bedingt durch die kurze Analysenzeit von 5 Min. pro Probe und den automatischen Probengeber für 50 Proben wird ein hoher Durchsatz erzielt.

Um bei einem derart grossen Probendurchsatz nicht mit einer immensen Datenflut überschwemmt zu werden, ist der ANA 1400 mit einem Datenerfassungs- und auswertesystem versehen. Dieses Datensystem berechnet die Stickstoffmenge der Probe in Mikrogramm, zeigt diesen Wert auf einem Display an und druckt die Resultate direkt aus. Als Ergänzung kann das analoge Analysensignal auf einem potentiometrischen Schreiber aufgezeichnet werden.

Der automatische Stickstoffanalysator ANA 1400 erlaubt die Bestimmung von 1 bis 5000 μg Stickstoff aus Probenmengen von 500 μg bis 100 mg mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ des theoretischen Stickstoffgehaltes.

Mit diesem Gerät ist die Möglichkeit gegeben, mit minimalstem Aufwand die Stickstoffmenge in den verschiedensten Proben (z.B. synthetischen und natürlichen organischen Verbindungen, Lebensmittel, Petroleumprodukten, Gesteinen) zuverlässig zu bestimmen.
Leserdienst 31

Neues Digital-pH-Messgerät von Philips

Für viele Labors und Schulen ist es wichtig, über ein pH-Messgerät der Mittelklasse zu verfügen. Einerseits sollen Messungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ pH noch möglich sein, andererseits besteht Interesse für die sonst üblichen Zusatzmessmöglichkeiten.

Das neue PW 9410 pH-Meter von Philips vereint diese beiden Bedingungen, also aus-



reichende Genauigkeit mit einem günstigen Anschaffungspreis.

Auf der Frontplatte des Gerätes sind die Potentiometer für Asymetrie, Temperaturkompensation und Steilheit angebracht. Die Buchsen für die Elektroden befinden sich auf der Rückseite.

Der verstellbare Traggriff, der zugleich als Stütze dient, bringt das Gerät auf jedem Tisch in die für die Ablesung der LED-Anzeige günstige Position.

Leserdienst 32

Der Royco Modell 345; ein Gerät zur raschen und präzisen Partikelmessung in Flüssigkeiten

Partikeln sind oft integrierender, meist aber unerwünschter Bestandteil von Flüssigkeiten. Der Royco Modell 345 erfasst, misst und klassiert solche, in flüssigen Systemen suspendierte Einzelteilchen in Konzentrationen bis zu 12000 Stück pro ml mit Hilfe eines hochempfindlichen photo-elektronischen Messprinzips.



Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Partikeln in Flüssigkeiten zu analysieren. Die üblichen Methoden sind indirekt, in der Regel sehr arbeits- und zeitintensiv oder nur unter bestimmten Voraussetzungen direkt durchführbar. Im Royco Modell 345 kommt ein Messprinzip zur Anwendung, welches eine einfache, rasche und direkte Partikelzählung in flüssigen Mustern gestattet: Die Lichtabsorptions-/Totalstreuungstechnik. Die Partikelgrössen-Empfindlichkeit liegt bei 5,0 μm und grösser, kann aber auf Wunsch bis 2,0 μm erhöht werden. Bei Verwendung der Standard-Messzelle, welche für Partikelkonzentrationen von maximal 3000 Teilchen pro ml

geeignet ist, beträgt die Messgeschwindigkeit 100 ml pro Minute. Eine Hochkonzentrations-Messzelle erhöht die Erfassungsgrenze auf 12000 Teilchen pro ml bei einer Messgeschwindigkeit von 25 ml pro Minute. Natürlich kann der Sensor auch direkt in ein Flüssigkeits-Leitsystem eingebaut oder zur Batch-Probennahme angepasst werden. Die Anzeige der Ergebnisse erfolgt über Digital-Anzeiger, Analog-Meter oder Streifen-Schreiber.

Im Royco Modell 345 Flüssigkeits-Partikelzähler steht endlich ein System zur Verfügung, welches die Messung von Partikeln einfach, rasch, exakt und reproduzierbar werden lässt.
Leserdienst 33

Zwei neue Hochleistungs-EEG- Geräte von Beckman

Beckman Instruments stellt mit den Modellen Accutrace 100 und 200 zwei neue Elektroenzephalographen vor. Sie bieten wahlweise 8 bis 20 EEG-Kanäle, Patienten-isolierung, eingebaute Gerätefunktionskontrolle, ein neues Tintensystem und schnelle Papierzuführung.

Das Accutrace 200 – Spitzen-EEG-Gerät von Beckman – bietet eine Anzahl von Konstruktionsmerkmalen, die bei keinen anderen EEG-Geräten zu finden sind. Es ist in jeder beliebigen Kanalkonfiguration erhältlich und lässt sich später zusätzlich mit weiteren Kanälen versehen. Das 8-Kanal-Gerät z.B. kann zu einem 20-Kanal-Gerät ausgebaut werden.

Von besonderem Interesse beim Accutrace 200 ist die beliebige Veränderlichkeit der Ableitprogramme. Über das Elektroden-eingabesystem kann der Anwender bis zu elf Programme jederzeit beliebig programmieren und ändern, wobei Kanalnummer, ausgewählte Elektroden, Zeitkonstante, Empfindlichkeit und 30-Hz-Filterposition für Kontrollzwecke digital angezeigt werden. Ein beleuchtetes Kopfschema identifiziert die Elektroden des ausgewählten Programms oder der Einzelableitungswahl.

Durch die Verwendung der neuartigen, gegen Lösungsmittel unempfindlichen Berührtasten entfallen 90% der herkömmlichen elektromechanischen Drehschalter. Das Accutrace 200 beinhaltet einen Miniaturanschlusskasten für 36 Elektroden mit eingebauter Leuchtskala zur Elektroden-impedanzprüfung.

Als Zusatz kann ein automatisches System zur Kodierung von Patienten- und Programmnummern auf dem Ereignismarkierer bestellt werden. Mit diesem Zusatz können ebenfalls Eichspannung, Zeitkonstante, Hochfrequenzfilter, Empfindlichkeit, 30-Hz- und 50-Hz-Filterpositionen und Impedanzdifferenz auf jedem Kanal aufgezeichnet werden.

Weitere verfügbare Zusätze: 30-Hz-Tiefpassfilter zur Dämpfung der Signale unmittelbar oberhalb 30 Hz ohne Veränderung



der EEG-Registrierung unterhalb dieser Frequenz; EKG/Atmungszusatz zum Einsatz auf jedem Kanal über das Elektroden-eingabesystem; und Referenzpotential zur Bildung eines dem physiologischen Null angenäherten Mittelwertes.

Das Accutrace 100 bietet 8 oder 10 EEG-Kanäle. Der Miniaturkasten für 25 Elektroden sowie eine Leuchtskala zur Elektrodenimpedanzprüfung ermöglichen den zeitsparenden Patientenanschluss.

Leserdienst 34

Neues Wasseranalysengerät

Zur Bestimmung der verschiedenen Inhaltsstoffe in Abwässern steht ein Routinegerät zur Verfügung, mit dem man im sichtbaren Bereich alle photometrischen Analysen durchführen kann. Die Bedienung dieses Gerätes ist sehr einfach, denn die Konzentrationen können direkt in mg/l abgelesen werden. Übersichtliche dargestellte Arbeitsvorschriften, die in einem Handbuch zusammengefasst sind, sowie gebrauchsfertige Reagenziensätze für jede Bestimmung stellen eine weitere Arbeitsvereinfachung dar.



Das Dr. Lange-«Know How» und die einfache Bedienung ermöglichen auch angelernten Kräften, die sonst komplizierten Untersuchungen sicher und schnell durchzuführen. Zurzeit stehen mehr als 30 Analysenmethoden, wie z.B. Ammonium, Blei, Cadmium, Chlor, Chrom, Cyanid, Phosphat, Kieselsäure, Kupfer, Zink, Nickel zur Verfügung.

Leserdienst 35

Neue Firmenschriften

Millipore Ultrafiltration-Katalog

Millipore hat einen separaten Katalog über das Gebiet der Ultrafiltration erstellt, in welchem detailliert die gesamte Systempalette zur Verarbeitung von Volumina unter 1 ml bis zu einigen 100 l beschrieben ist.

Zusätzlich zu den Angaben für die Auslegung eines Systems – entsprechend dem zu verarbeitenden Volumen – enthält dieser Katalog Hinweise für den Einsatz der Ultrafiltration bei einer Vielzahl von Anwendungen wie Entsalzung, Viruskonzentrierung, Arzneimittel-Bindungsstudien, Entpyrogenisierung und Wasseraufbereitung.

Ein kostenloses Exemplar dieser umfassenden Broschüre erhalten Sie mit

Leserdienst 36

Schnelle Analyse von Kohlenstoff und Schwefel

Leybold-Heraeus stellt in der Druckschrift 42-140 Analysenautomaten der Baureihe 302 vor. Selbst bei relativ wenig Analysen lassen sich diese Automaten wirtschaftlich einsetzen. Da die Ergebnisse schnell und eindeutig geliefert werden, tritt eine Verzögerung in laufenden Produktionen nicht ein. Eine Analyse von Kohlenstoff und Schwefel ist bei Stahl, Eisen, Ferro-Legierungen, Erzen, Giesspulver, NE-Metallen, Carbiden und Zement an verschiedenen Stellen des Produktionsablaufs unerlässlich.

Die Ein-Kanal-Geräte CA 302 und SA 302 zur Analyse von Kohlenstoff bzw. Schwefel bieten bereits alle Vorzüge eines kompletten Infrarot-Analysensystems. Die Zwei-Kanal-Version CSA 302, zur Simultanbestimmung beider Elemente, kann auch später aus einem Ein-Kanal-Gerät aufgebaut werden.

In der neuen Druckschrift werden Einsatzbeispiele, Anwendung, Aufbau, Funktion, Zusatzgeräte und die technischen Daten vorgestellt. Bestellung durch:

Leserdienst 37

Flüssigkeitschromatographie für Praktiker

Auf ganzen 20 Seiten, mit vielen Illustrationen garniert, finden Sie alles, was Sie zur Lösung Ihrer Trennprobleme wissen müssen.

Flüssigkeitschromatographie ist die Kunst des Ausprobierens! Mit dieser einleitenden Feststellung wird aller Ballast unter die Tische der Theoretiker gekehrt. Mit wenigen Worten sind die fundamentalen Größen wie Selektivität, Trennleistung und die daraus resultierende Auflösung samt ihren Folgerungen beschrieben. Beispiele mit ih-

ren Chromatogrammen zeigen klar, worauf es ankommt.

Tragen Ihre aufzutrennenden «Sorgenkinder» ionische oder ionisierbare funktionelle Gruppen, wie bei Nukleinsäure-Basen, so werden Sie zur Ionenaustausch- oder auch zur Ionenpaar-Chromatographie greifen. Die vollständige Trennung der PTH-Aminosäure gelingt Ihnen dagegen in der Reversed Phase Chromatography.

In einem Fall kann eine kleine Änderung der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches zu Auftrennwundern verhelfen, bei einem anderen Problem mag die richtige Temperaturwahl das Know-how ausmachen.

Diese schnell zu lesende Broschüre in englischer Sprache gestattet dem Anfänger den leichten Einstieg in die HPLC, bietet dem Lehrenden eine gute Methodik und ist dem altgestandenen Analytiker eine kleine Gedächtnisstütze. Also zögern Sie nicht, den «LC Report: Methods Development Guide» kostenlos anzufordern mit:

Leserdienst 38

IR-Bulletin Nr. 66 von Perkin-Elmer

Ein neues IR-Bulletin betitelt «A Collection of Reference Spectra for Flame Retardant Reagents» ist ab sofort bei Perkin-Elmer erhältlich.

Das Bulletin enthält Spektren von 30 sich im Handel befindlichen flammenhemmenden Chemikalien. Einige dieser Chemikalien, welche Kunststoffen, Textilien und anderen Gebrauchsgegenständen beigegeben werden, sind bromierte Phosphate, andere halogenierte Kohlenwasserstoffe oder Diphenyläther.

Es werden fünf Methoden der Probenpräparation beschrieben. Alle Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer Modell 283 aufgenommen.

Ein Gratisexemplar dieses Bulletins erhalten Sie mit:

Leserdienst 39

Firmenschrift über «Glycid»

Der Geschäftsbereich Chemie der Degussa, Frankfurt am Main, hat eine neue Broschüre (20 Druckseiten, 20 × 26 cm) über Glycid herausgebracht. Nach einer Übersicht über die physikalischen Eigenschaften des Produkts werden seine chemischen Eigenschaften und die verschiedenen Umsetzungsmöglichkeiten beschrieben. Anschließend wird das Spektrum der Anwendungen bei der Herstellung von oberflächenaktiven Verbindungen, Kunstharzen, Kunstfasern, Pharmaka und Pestiziden und bei der Stabilisierung von Halogenkohlenwasserstoffen dargestellt. Angaben zu den physiologischen Eigenschaften, Hinweise zu Stabilität, Lagerung und Handhabung, die Analysenmethoden und ein Literaturverzeichnis runden die Ausführungen ab. Anfordern mit:

Leserdienst 40

Chemie-Wirtschaft

Sandoz Konzernbericht 1978

Das Jahr 1978 hat sich für die Schweizer Wirtschaft durch die massive Höherbewertung des Schweizerfrankens als besonders schwierig erwiesen. Allein von Januar bis Ende Oktober hat sich der Schweizerfranken gegenüber dem Dollar um ca. 30% verstärkt. Auch ist zu bemerken, dass die einzelnen Aufwertungsschübe sich in den letzten 18 Monaten immer dichter gefolgt sind, den Unternehmen kaum eine Atempause gegönnt und sie in ihrer Anpassungsfähigkeit auf eine harte Probe gestellt haben. In den vorangegangenen Jahren hat es das Inflationsgefälle zwischen dem Ausland und der Schweiz unserer Industrie nach einiger Zeit erlaubt, jeweils wieder konkurrenzfähig zu werden; 1978 war dies nicht der Fall, so dass unsere ausländischen Konkurrenten ihre Produkte auf dem Weltmarkt wesentlich billiger anbieten konnten.

Als die Notierungen des Schweizerfrankens – Ende September 1978 mit sFr. 76.– zur DM und Ende Oktober mit sFr. 1.46 zum \$ – einsame Höhen erreichten, musste sich die schweizerische Exportindustrie besorgt die Frage stellen, ob sie den Wettlauf mit den Wechselkursen noch gewinnen könne. Dank konzentrierter Aktionen, vor allem der USA, der BRD und der Schweiz, ist es glücklicherweise gelungen, die Devisenkurse zu entzerren. Besonders wichtig war dabei, das Verhältnis Deutsche Mark zum Schweizerfranken den realen wirtschaftlichen Gegebenheiten besser anzupassen. Die längst überfällige Abkehr der USA vom «benign neglect» musste durch massive Interventionen der Schweizerischen Nationalbank unterstützt werden. Das Ziel, die Geldmenge in der Schweiz um nur 5% ansteigen zu lassen, konnte in dieser Lage natürlich nicht eingehalten werden. Dadurch entstand zwar ein gewisses Inflationspotential, das jedoch – zumal in einer Zeit der Rezession – nicht unbedingt zu einer Erhöhung der Lebenshaltungskosten führen muss.

Anfang Dezember hat der EG-Ministerrat in Brüssel ein Abkommen zur Schaffung eines Europäischen Währungssystems unterzeichnet, dem jedoch eines der neun EGM-Länder nicht beigetreten ist. Die Frage, wie sich unser Land diesbezüglich verhalten soll, ist sehr vielschichtig und nicht einfach zu beantworten. Eine Bemerkung sei uns hier jedoch erlaubt. Die Schweizerische Nationalbank ist zu Recht bemüht, dem Absinken der Deutschen Mark unter eine gewisse kritische Schwelle entgegenzuwirken. Die Schweiz muss deshalb am Schicksal des europäischen Währungssystems interessiert sein. Das Wie wäre noch zu definieren.

Die Kursverhältnisse spiegelten sich bereits in den Ergebnissen des 1. Semesters wider, wo die Umsatzabnahme 7,6% betrug. In den folgenden Monaten hat sie sich noch

akzentuiert und erreichte Ende November 10,1%, wobei die Dezemberergebnisse noch nicht vorliegen. In Fremdwährung weist der Konzern eine Zunahme von rund 12% auf. Auch die Umsätze aller Sparten haben gegenüber 1977 in Fremdwährung zugenommen. Hingegen hat sich der Umsatz, ausgedrückt in Schweizerfranken, bei fast allen Sparten, mit Ausnahme von Agro, vermindert.

Von dieser Entwicklung war ganz besonders das Farbendepartement betroffen, dessen Umsatz in Schweizerfranken um 15% zurückging. Trotzdem konnte, in Fremdwährung gerechnet, noch ein Umsatzzuwachs von 4% erzielt werden. Hier spielten neben dem Währungsproblem der bereits erwähnte Wettbewerbsnachteil sowie die Stagnation der Textilindustrie eine entscheidende Rolle. Natürlich sind dabei von Land zu Land Unterschiede festzustellen. Das Pharma-Departement, die wichtigste Sparte, hat sich, auch wenn die Abnahme des Umsatzes in Schweizerfranken 9% beträgt, in Fremdwährung gut entwickelt (+12%). Dieses Resultat wird noch immer beeinträchtigt durch die Blockierung der Preise in einzelnen Ländern. Trotz des im Februar 1978 unterzeichneten Abkommens zwischen Frankreich und der Schweiz hat sich die Lage in diesem Land, was die Pharmapreise betrifft, kaum verändert. Die Anstrengungen der Handelsabteilung gehen indessen weiter und wurden auch auf Italien ausgedehnt, wo die Bedingungen ähnlich sind.

Die Sparte Pflanzenschutz weist als einzige eine Zunahme in Schweizerfranken auf (4%). In Fremdwährung sind es 33%. Unser Produktesortiment profitierte von

den im Betriebsjahr herrschenden klimatischen Verhältnissen. Auf dem Sektor Saatgut konnte Sandoz den Umsatz in Fremdwährung um 10% steigern, während er in Schweizerfranken wegen des Dollarkurses um 15% abgenommen hat.

Auf dem Gebiet der Ernährung wurde unter den gegebenen Umständen ein befriedigendes Resultat erzielt, trotzdem auch hier in Schweizerfranken eine Umsatzabnahme von 3% zu verzeichnen ist. In Fremdwährung sind bei den grösseren Tochtergesellschaften beachtliche Zunahmen festzustellen.

Die Kursrelationen haben verständlicherweise die Ertragsituation unserer Tochtergesellschaften beeinträchtigt. So weist die Mehrzahl für die ersten drei Quartale einen Rückgang gegenüber den entsprechenden Vorjahreszahlen auf. Dies wirkt sich natürlich auf das Konzernergebnis aus, welches auch Ende Jahr unterhalb dem Vorjahresresultat liegen dürfte.

Hingegen hat das Stammhaus in den ersten drei Quartalen einen ähnlichen Ertrag erwirtschaften können wie für die gleiche Periode im Jahre 1977. Zwar musste hier auf einer Anzahl Produkte Preisreduktionen gewährt werden, durch zusätzliche Spar- und Rationalisierungsmassnahmen hofft man jedoch, das Ergebnis des Vorjahres praktisch halten zu können.

Zu den grösseren Investitionen im Berichtsjahr gehört vor allem das Farbstoffwerk in South Carolina, USA, das im nächsten Frühjahr seine Produktion aufnehmen soll. Bekanntlich wurde auch die Abwasserreinigungsanlage in Huningue in Angriff genommen; sie wird 1981 betriebsbereit sein.

Hewlett-Packard:

Erfreuliches Ergebnis 1978 –

Mitarbeiter am Gewinn beteiligt

Mit einem Umsatzplus von 27% und einer Gewinnsteigerung um 26% beendete die Hewlett-Packard ihr Geschäftsjahr 1978.

Das Elektronikunternehmen aus Palo Alto/Californien mit über 40000 Mitarbeitern verzeichnete einen Konzern-Umsatz von 1,73 Mrd. Dollar (1977: 1,36 Mrd. Dollar). Der Reingewinn nach Steuern betrug 153 Mio Dollar (1977: 121,5 Mio Dollar). Bezogen auf 29 Millionen ausstehende Aktien ergibt das einen Gewinn von 5,27 Dollar pro Aktie (1977: 4,27 Dollar/Aktie).

Entsprechend dem seit vielen Jahren bestehenden Gewinnbeteiligungsprogramm erhält jeder Mitarbeiter des Konzerns einen

Anteil des erwirtschafteten Gewinns in Höhe von 8,75% bezogen auf 13 Monatsgehälter. Der Auftragseingang betrug 1,87 Mrd. Dollar. Er stieg gegenüber dem Vorjahr mit einem Auftragseingang von 1,43 Mrd. Dollar um 31% an. Nach den vorläufigen Zahlen entfallen 42% der Aufträge auf den Bereich Elektronische Mess- und Prüfgeräte sowie Bauelemente, 43% auf den Bereich Computersysteme, Tischcomputer und Taschenrechner, 9% auf den Bereich Medizinelektronik und 6% auf den Bereich Analytische Messtechnik. Wie ein Sprecher des Unternehmens erklärte, seien sämtliche Produktbereiche an dem Umsatz- und Gewinnwachstum beteiligt. Er betonte ferner, dass der Auftragseingang in Ländern ausserhalb der USA einen Anstieg um 35% auf 898 Mio. Dollar aufweist.

Zusammenfassung (Mio. Dollar)

	1978	1977	Veränderung
Umsatz	1.728	1.360	+ 27 %
Reingewinn	153	121	+ 26 %
Auftragseingang	1.875	1.433	+ 31 %
Gewinn pro Aktie	\$ 5,27	\$ 4,27	+ 23 %

Forschung, Wissenschaft

3-Amino-2H-azirine, Moleküle mit vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten*

Heinz Heimgartner**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

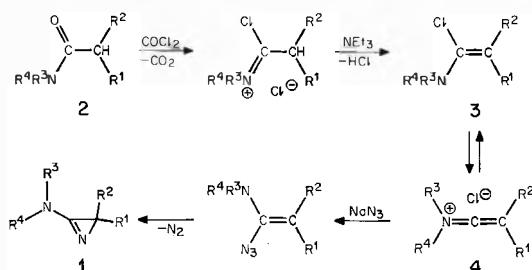
Abstract

3-Amino-2H-azirines, cyclic three-membered amidines with an estimated ring strain of about 200 kJ/mole, undergo a variety of reactions. Thereby, each of the azirine bonds can be broken: Thermolysis leads to the rupture of the C(2),C(3)-bond, with strong acids opening of the N(1),C(2)-bond takes place and the reaction with carboxylic acids leads to the cleavage of the N(1),C(3)-double bond. The versatile reactivity of the 3-amino-2H-azirines is demonstrated by some reactions with NH-acidic heterocycles and with heterocumulenes, respectively. In almost all cases new heterocyclic compounds result from these reactions.

1. Einleitung

Bei 3-Amino-2H-azirinen handelt es sich um dreigliedrige Amidine mit endocyclischer Lage der C,N-Doppelbindung. Die ersten Vertreter dieser Stoffklasse wurden 1970 von Rens und Ghosez beschrieben [1]. Das Vorliegen einer reaktiven Amidgruppe einerseits und andererseits die Ringspannung des Azirinsystems, die in der Grössenordnung von 200 kJ/mol liegen dürfte, liess eine vielseitige Reaktivität dieser Heterocyclen erwarten. Jedoch erst ihre leichte Zugänglichkeit durch die im folgenden skizzierten Reaktionen lässt die 3-Amino-2H-azirine auch als nützliche Ausgangsmaterialien für die organische Synthese erscheinen.

Bei der Umsetzung von N,N-disubstituierten Carbonsäureamiden mit Phosgen, gefolgt von basenkatalysierter HCl-Abspaltung, entstehen α -Chlorenamine 3,



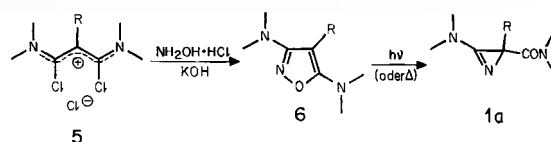
M. Rens und L. Ghosez 1970

Schema 1

* Vorgetragen auf Einladung als Träger des Preises 1978 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, an deren Herbstversammlung, am 20. Oktober 1978 in Bern.

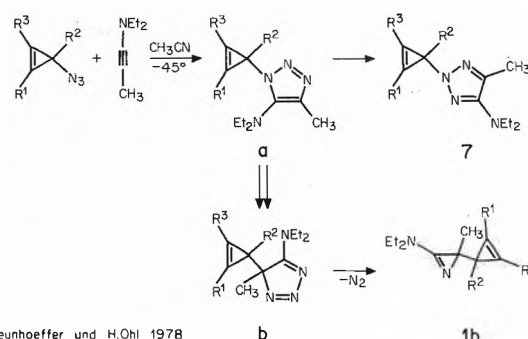
** Dr. H. Heimgartner, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

die sich im Gleichgewicht mit den entsprechenden Keteniminiumsalzen 4 befinden (Schema 1). Mit Natriumazid werden via α -Azidoenamine¹ unter Stickstoffeliminierung die Aminoazirine 1 gebildet [2,3]. Die Gesamtausbeuten dieser auch in grossem Massstab leicht durchführbaren Synthesen liegen bei 70–80%. Ein zweiter Zugang zu 3-Amino-2H-azirinen wurde von Viehe et al. publiziert [5] (Schema 2). Dabei werden die durch die Umsetzung von 1,3-Dichlortrimethylcyaninen vom Typ 5 mit Hydroxylamin bei 0°C erhaltenen Isoxazole 6 photochemisch² oder thermisch³ in Aminoazirine des Typs 1a umgelagert, welche an C(2) eine Amidfunktion tragen. Auch bei diesem Syntheseweg sind die Ausbeuten gut (50–90%); die Variationsmöglichkeiten sind jedoch relativ gering.



H.G. Viehe et al. 1976

Schema 2



H. Neunhoeffer und H. Ohl 1978

Schema 3

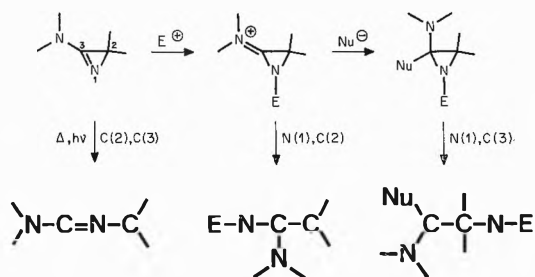
¹ Das Auftreten dieser Zwischenprodukte konnte in einigen Fällen IR-spektroskopisch oder durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden [2,4].

² Zur photochemischen Ringverengung von arylsubstituierten Isoxazolen zu den entsprechenden 2-Acyl-2H-azirinen vgl. [6a,c].

³ Zur Synthese von 2-Acyl-2H-azirinen durch Thermolyse von Isoxazolen vgl. [6b,c].

Erst vor kurzem beschrieben *Neunhoffer* und *Ohl* einen dritten Syntheseweg für Aminoazirine [7] (Schema 3). Die Reaktion von Cyclopropenylaziden und Inaminen liefert neben den 2H-Triazolen **7** in etwa 20% Ausbeute die Aminoazirine **1b**. Als Bildungsmechanismus wird eine 1,3-dipolare Cycloaddition zum 1H-Triazol **a** diskutiert, welches sich zu **7** oder zum 4H-Triazol **b** umlagert. Letzteres geht dann unter Stickstoffabspaltung die Ringverengung zu **1b** ein. Inwieweit diese Reaktion verallgemeinert werden kann, wurde noch nicht untersucht.

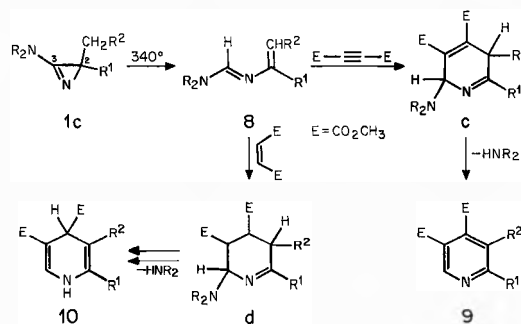
Im folgenden soll nun auf einige Reaktionen der 3-Amino-2H-azirine eingegangen werden. Alle bisher beschriebenen Umsetzungen – mit Ausnahme der Umsetzung von **1** mit Palladium-Komplexen [8] oder mit Zinkbromid [9] – verlaufen unter Öffnung des dreigliedrigen Ringes. Dabei werden alle drei Ringöffnungstypen beobachtet (Schema 4; vgl. [10]): Thermolyse führt zur Spaltung der C(2), C(3)-Bindung, mit Elektrophilen werden Iminiumaziridine gebildet, die eine Spaltung der N(1), C(2)-Bindung eingehen und in Gegenwart von genügend guten Nucleophilen entstehen Aziridine, die eine Ringöffnung zwischen N(1) und C(3) erleiden. Bei diesen Ringöffnungen werden formal die in Schema 4 gezeigten Atomsequenzen als Synthesebausteine bereitgestellt.



Schema 4

Die folgenden Beispiele sollen die erwähnten drei Reaktionstypen veranschaulichen. Die Gasphasenpyrolyse von Aminoazirinen **1c** bei ca. 340°C führt unter Spaltung der C,C-Bindung und 1,4-H-Verschiebung⁴ zu 2-Azabuta-1,3-dienen **8**, welche sich ihrerseits als nützliche Bausteine für die Synthese von sechsgliedrigen Heterocyclen erwiesen haben [10, 14] (Schema 5). Mit aktivierten Acetylenen und Olefinen geht **8** schon im Temperaturbereich von -20° bis Raumtemperatur eine Diels-Alder-Reaktion zu den Addukten **c** bzw. **d** ein, die unter spontaner Elimination des sekundären Amins die Pyridine **9** bzw. 1,4-Dihydropyridine **10** liefern.

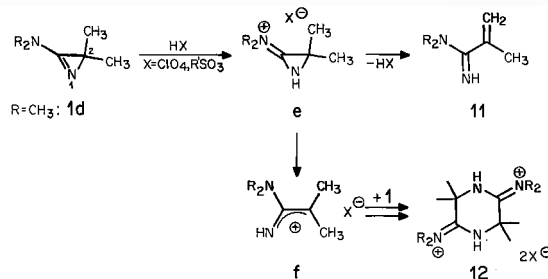
⁴ *Wendling* und *Bergman* beobachteten bei der Pyrolyse von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin bei 472°C die Bildung von 24% 3-Methyl-1-phenyl-2-azabuta-1,3-dien, dessen Entstehung ebenfalls auf dem Bruch der C,C-Bindung des 2H-Azirins beruht [11]. 2-Phenyl- und 2-Vinyl-2H-azirine gehen dagegen thermisch eine Spaltung der C,N-Einfachbindung ein (vgl. z. B. [12, 13] und dort zit. Lit.).



L. Ghose et al. 1975

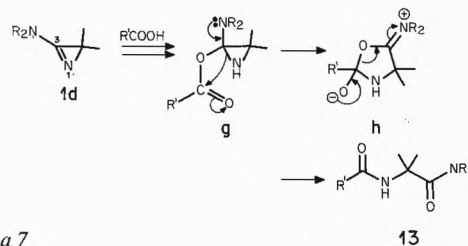
Schema 5

Bei der Umsetzung mit starken Protonensäuren wird das Aminoazirin **1** am Ringstickstoff protoniert. In Abwesenheit von guten Nucleophilen erfolgt dann in den Iminiumaziridinen **e** eine heterolytische Spaltung der ursprünglichen N(1), C(2)-Bindung zum 1-Aza-allylkation **f** (Schema 6). Deprotonierung führt zu Methacrylamiden des Typs **11** und Reaktion von **f** mit einer zweiten Molekel Aminoazirin zu den häufig als Hauptprodukte isolierten Piperazin-Salzen **12** [1, 2, 15–17].



Schema 6

Unter Öffnung der N(1), C(3)-Doppelbindung verläuft z. B. die Reaktion von **1** mit Carbonsäuren [15, 18] (Schema 7). Dabei wird das Iminiumaziridin **e** vom Carboxylation nucleophil angegriffen. Das so gebildete Aziridin **g** lagert sich unter nucleophilem Angriff des Ringstickstoffatoms an der Carboxylgruppe zum Zwitterion **h** um. Ringöffnung unter Ladungsausgleich führt dann in nahezu quantitativer Ausbeute zum Diamid **13**⁵.



Schema 7

Dass im Falle der 2,2-dialkylierten 3-Amino-2H-azirine die Spaltung der C,N-Doppelbindung gegenüber der-

⁵ Eine analoge Reaktion wurde von *Sato* et al. beim Erhitzen einer benzolischen Lösung von 3-Phenyl-2H-azirin und Benzoesäure unter Rückfluss beobachtet [19].

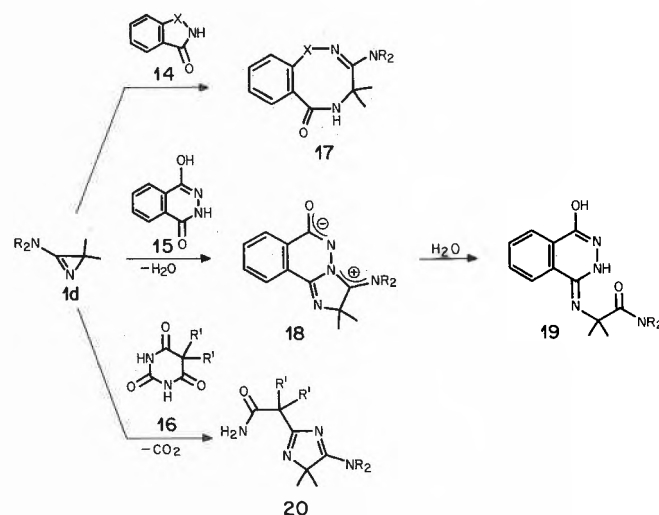
jenigen der C,N-Einfachbindung nur in Gegenwart eines guten Nucleophils bevorzugt ist, zeigt die Reaktion mit Carbonsäurechloriden bzw. -anhydriden [20] (vgl. auch [21]): Mit beiden Reagentien wird sicher primär der Ringstickstoff acyliert. Während jedoch in Gegenwart von Chloridionen via N(1),C(2)-Bindungsspaltung N²-Acyl-methacrylamidine gebildet werden, entstehen mit Anhydriden, d. h. in Gegenwart von Carboxylationen, via Bruch der ursprünglichen N(1),C(3)-Bindung α -Diacylamino-isobuttersäureamide.

Die im folgenden angeführten Reaktionsbeispiele sollen zeigen, dass 3-Amino-2H-azirine im Sinne der eben besprochenen Reaktionstypen zur Synthese von Heterocyclen eingesetzt werden können. Dabei soll in diesem Aufsatz nur auf Umsetzungen mit NH-aciden Heterocyclen und mit Heterokumulenen eingegangen werden.

2. Reaktionen von 3-Amino-2H-azirinen mit NH-aciden Heterocyclen

Die Umsetzungen von NH-aciden Heterocyclen mit 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (**1d**, R = CH₃) haben bis jetzt – in Abhängigkeit von der Struktur der Heterocyclen – zur Auffindung von drei unterschiedlichen Reaktionswegen geführt. In Schema 8 sind die entsprechenden Edukt-Produkt-Beziehungen wiedergegeben.

Die Reaktion von **1d** mit Saccharin oder Phthalimid (**14**, X = SO₂ bzw. CO) liefert 8gliedrige Heterocyclen vom Typ **17** [22] (Schema 8). Diese Ringerweiterungsreaktion verläuft schon bei Raumtemperatur mit guten Ausbeuten. Durch eine analoge Ringerweiterung werden aus 3-Amino-2H-azirinen und Malonimiden (Azetidin-2,4-dione) die entsprechenden 1,5,6,7-Tetrahydro-2H-[1,4]diazepin-5,7-dione gebildet [23]. Ebenfalls schon bei Raumtemperatur setzt sich Phthalohydrazid (**15**) mit **1d** um [24]⁶. Das in absolutem Dimethylformamid (DMF) in 84 % Ausbeute gebildete Produkt **18** (Schema 8) kann formal als Wasserabspaltungsprodukt eines (1:1)-Adduktes aufgefasst werden. In Dimethylamin-haltigem DMF wird dagegen neben sehr wenig **18** hauptsächlich das Hydrolyseprodukt **19** gebildet. Der dritte Reaktionstyp wird bei der Umsetzung von **1d** mit Heterocyclen beobachtet, die das Strukturelement –CO–NH–CO–NH– aufweisen. So wird z. B. mit 5,5-Diäthylbarbitursäure (**16**, R' = C₂H₅) in 2-Propanol bei 80–90 °C in 80 % Ausbeute das 4H-Imidazolderivat **20** erhalten [27] (Schema 8). Dass auch dieser Reaktionstyp von allgemeiner Bedeutung ist, wird durch die analog verlaufenden Reaktionen mit Uracil-4-carbonsäure-iso-



Schema 8

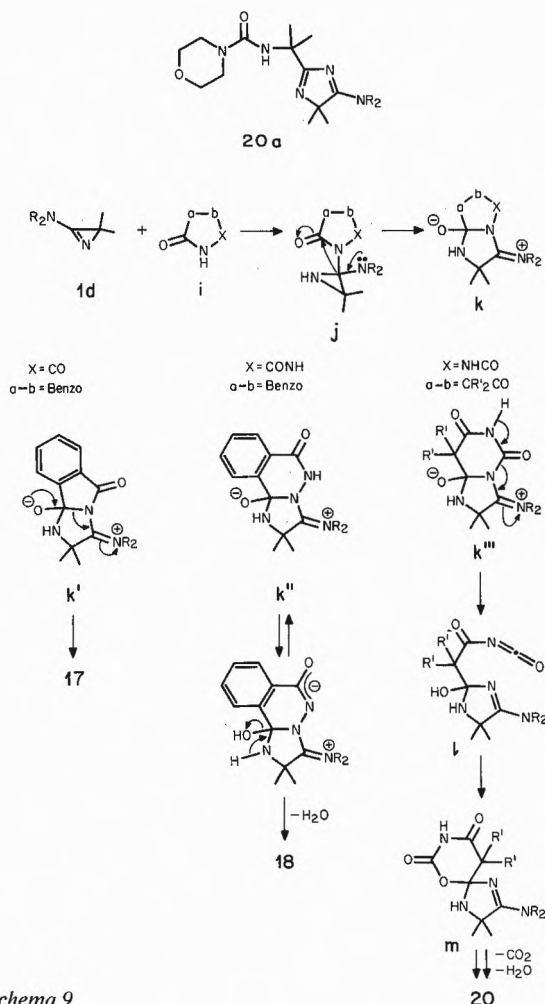
propylester (Orotsäureisopropylester), mit Chinazolin-2,4-dion, mit Imidazolidintrion (Parabansäure) [27] und mit 5,5-disubstituierten Hydantoinen [28] bewiesen. In allen Fällen werden unter Abspaltung von Kohlendioxid an C(2) substituierte 5-Dimethylamino-4,4-dimethyl-4H-imidazole gebildet.

Die erwähnten Reaktionen von **1d** mit NH-aciden Heterocyclen können durch die in Schema 9 skizzierten Mechanismen erklärt werden. Protonierung von **1d** durch den Heterocyclen **i**, gefolgt von nucleophilem Angriff des N-Atoms am Amidinium-C des protonierten Aminoazirins, führt zu **j**. Analog zu der in Schema 7 für die Reaktion mit Carbonsäuren formulierten Umlagerung wird das Zwitterion **k** gebildet. Im Falle der Umsetzung mit Phthalimid stabilisiert sich das Zwitterion **k'** ($\equiv \mathbf{k}$, a-b = Benzo, X = CO) unter Ladungsausgleich zum ringerweiterten Heterocyclen vom Typ **17**. Das entsprechende Zwitterion **k''** ($\equiv \mathbf{k}$, a-b = Benzo, X = CONH), das bei der Umsetzung mit Phthalohydrazid entsteht, geht eine Wasserabspaltung zum zwitterionischen Produkt **18** ein, welches durch Delokalisation der Ladungen stabilisiert ist. Aus **k'''** ($\equiv \mathbf{k}$, a-b = CR₂CO, X = NHCO) kann unter Umprotonierung und Ringöffnung das ungeladene Zwischenprodukt **l**, ein Isocyanat, entstehen. Dieses liefert via das cyclische Urethan **m** und CO₂-Abspaltung das 4H-Imidazol **20**.

Für die Bildung von **20** aus **k'''** können noch andere Reaktionswege diskutiert werden; für den hier aufgezeigten Weg sprechen jedoch die folgenden zwei Befunde: Die mit 5,5-Dialkylhydantoinen beobachtete Bildung von 2-substituierten 5-Dimethylamino-4,4-dimethyl-4H-imidazolen wird sowohl durch die Einführung eines Substituenten an N(1) als auch an N(3) verhindert. Auch unter energischeren Bedingungen konnte keine Bildung von 4H-Imidazolen festgestellt werden [28]. Andererseits wurde bei der Reaktion von 5,5-Dimethylhydantoin mit **1d** in Acetonitril in Gegenwart von Morpholin in 41 % Ausbeute das Harnstoff-

⁶ Benzohydrazide zeigen mit **1d** ein ganz anderes Reaktionsverhalten. In Acetonitril bei 80 °C werden in guten Ausbeuten 5-(1-Amino-1-methyl-äthyl)-2-aryl-1,3,4-oxadiazole gebildet [25,26]. Salicylohydrazid setzt sich dagegen mit **1d** in Acetonitril bei Raumtemperatur zum N-(1-Dimethylcarbamoyl-1-methyl-äthyl)-salicylamidrazon um, das anschließend zu 1,2,4-Triazinderivaten cyclisiert werden kann [25].

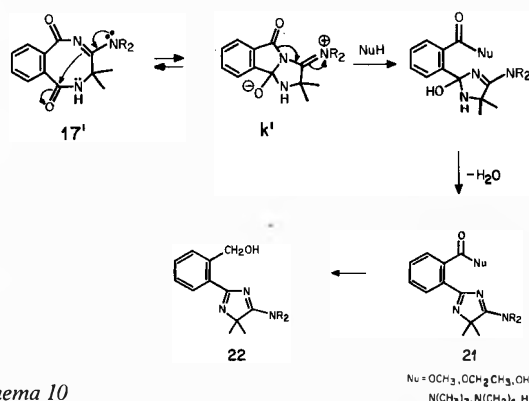
derivat **20a** isoliert, welches das Abfangprodukt des entsprechenden Isocyanates darstellt [28].



Schema 9

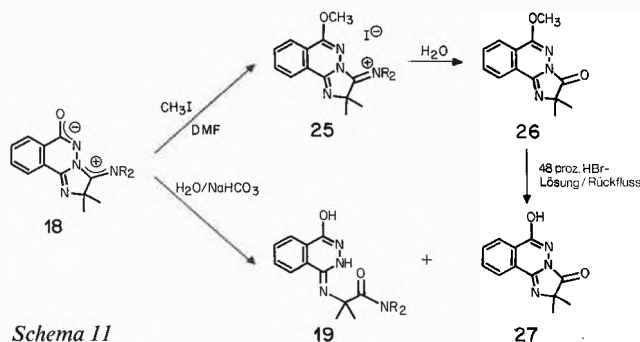
Am Beispiel der Reaktionsprodukte **17** und **18** (Schema 9) soll nun gezeigt werden, dass die primär durch die Umsetzung mit Aminoazirinen erhaltenen Verbindungen ihrerseits wiederum in interessante Heterocyclen umgewandelt werden können. So geht z. B. das Diazocinderivat **17'** ($\equiv$ **17**, X = CO) in polaren Lösungsmitteln in Gegenwart von Nucleophilen eine Umlagerung zu 4H-Imidazolen des Typs **21** ein (Schema 10). Diese Reaktionen können am einfachsten via eine transannulare Ringkontraktion im Sinne der in Schema 10 dargestellten Sequenz erklärt werden⁷. Der erste Schritt der Reaktion zu **k'** entspricht dabei der Umkehrung des Schrittes **k' → 17'** bei der Bildung des Diazocins (Schema 9). Nach dem gleichen Mechanismus erscheint auch die Bildung des Benzylalkohols **22** bei der NaBH₄-Reduktion von **17'** plausibel: Ringverengung führt zum Zwitterion **k'**, das durch nucleophil

philen Angriff des Hydridions zum Benzaldehyd vom Typ **21** (Nu = H) geöffnet und unter den Reaktionsbedingungen sofort zu **22** reduziert wird⁸.



Schema 10

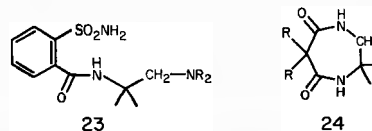
Das zwitterionische Produkt **18** (Schema 9) bildet bei der Methylierung in DMF das Iminiums Salz **25**, das in Wasser glatt zum 2-Imidazolin-5-on **26** hydrolysiert wird [24] (Schema 11). Direkte Hydrolyse von **18** mit wässriger NaHCO₃-Lösung bei Raumtemperatur führt zu einem Gemisch der Produkte **19** und **27**, während mit Wasser/Triäthylamin ausschliesslich **27** resultiert.



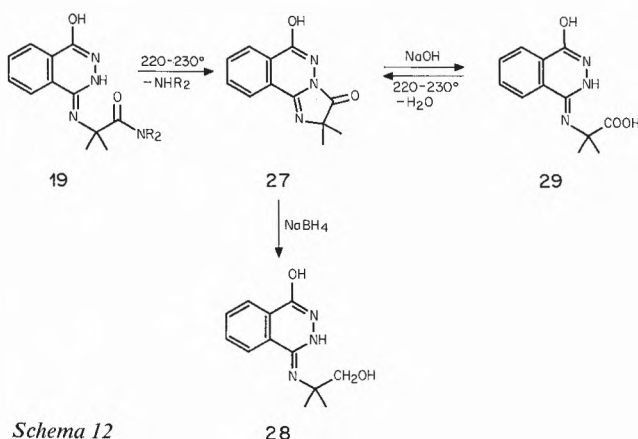
Schema 11

Das 6-Hydroxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-imidazo[2,1-a]phthalazin-3-on (**27**) wird auch bei der Thermolyse (220–230°C) des Amids **19** oder der Carbonsäure **29** gebildet [24] (Schema 12). Bemerkenswert ist die glatte Reduktion von **27** mit NaBH₄ bei Raumtemperatur zum Phthalazin **28**. Dasselbe Produkt **28** wird auch bei der NaBH₄-Reduktion des Amids **19** gebildet, wobei das Auftreten von **27** als Zwischenprodukt angenommen werden muss.

⁸ Einen anderen Verlauf nehmen die NaBH₄-Reduktionen von **17** (X = SO₂) und von 1,5,6,7-Tetrahydro-2H-[1,4]diazepin-5,7-dionen. Während im ersten Fall die C,N-Doppelbindung des «Sulfonylamidin-Systems» reaktiv zum Sulfonylamid **23** gespalten wird, entsteht im zweiten Fall das Perhydro-1,4-diazepin-5,7-dion **24** (vgl. dazu [23]).

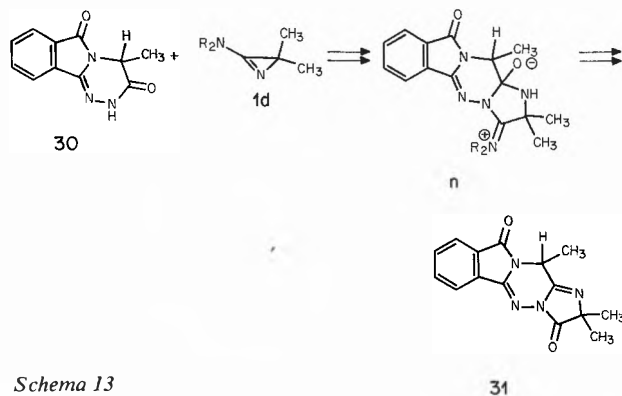


⁷ Eine analoge Ringkontraktion zu 4H-Imidazolen erleiden auch die aus **1d** und Malonimiden gebildeten 1,5,6,7-Tetrahydro-2H-[1,4]diazepin-5,7-dione beim Erhitzen in Äthanol [23].



Schema 12

Zu Vergleichszwecken synthetisierten wir die 27 entsprechende, von Flitsch und Peters [29] beschriebene, an C(2) monomethylierte Verbindung. Aufgrund der sehr unterschiedlichen spektralen Daten – insbesondere der IR-Spektren – der beiden Verbindungen, postulierten wir für das nach [29] erhaltene Produkt die 6-5-6-Ringstruktur 30 (Schema 13), welche durch eine unabhängige Synthese gesichert wurde [30]. Die Umsetzung von 30, bei dem es sich wieder um einen NH-aciden Heterocyclus handelt, mit dem Aminoazirin 1d, ergab ein wenig stabiles, nicht in reiner Form isoliertes (1:1)-Addukt, bei dem es sich um n handeln dürfte. Hydrolytische Aufarbeitung lieferte dann den 6-5-6-5-Ring-Heterocyclus 31, dessen Konstitution durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse bewiesen wurde.



Schema 13

3. Reaktionen von 3-Amino-2H-azirinen mit Heterokumulenen

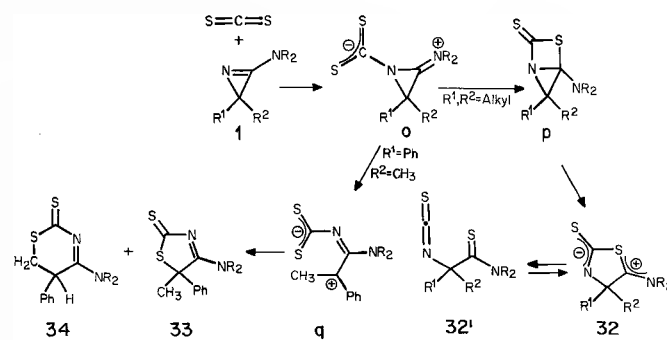
Reaktionen von Amidinen mit Heterokumulenen wie z. B. Schwefelkohlenstoff, Isothiocyanaten und Ketenen sind gut bekannt (vgl. die in [31] zit. Lit.). Dabei wird angenommen, dass im ersten Reaktionsschritt stabilisierte Dipole gebildet werden⁹. Die Umsetzungen von Heterokumulenen mit 3-Amino-2H-azirinen, d. h. mit einem gespannten cyclischen Amidin, sind insofern von besonderem Interesse, als sich der primär gebildete

⁹ In mehreren Fällen ist es gelungen, entsprechende Dipole zu isolieren (vgl. dazu [32, 33]).

Dipol vom Typ o (Schema 14) durch Öffnung des dreigliedrigen Ringes stabilisieren kann.

Mit Schwefelkohlenstoff reagieren 3-Amino-2H-azirine vom Typ 1 schon bei Raumtemperatur in fast quantitativer Ausbeute zu (1:1)-Addukten [34–39]¹⁰. Wenn es sich bei den Substituenten R¹ und R² des Aminoazirins um Alkylgruppen handelt, liegt das (1:1)-Addukt im kristallinen Zustand als Zwitterion 32 vor (Schema 14)¹¹. In Lösung dagegen ist nur das zu 32 valenzpolaromere¹² Isothiocyanat 32' populiert. Erwähnenswert ist dabei, dass beide valenzpolaromeren Formen des (1:1)-Adduktes an Folgereaktionen teilnehmen können. So reagiert im Falle des Adduktes von CS₂ und 1 (R = R¹ = R² = CH₃) bei der Methylierung, der Hydrolyse und der Reduktion offensichtlich die zwitterionische Struktur 32, während bei der Umsetzung mit Aminen oder mit einem zweiten Mol 1 die Reaktion aus der Heterokumulenumstruktur 32' erfolgt [35, 38]. Die Bildung des Dipols 32 ist im Schema 14 skizziert: Im Zwitterion o erfolgt ein intramolekularer, nucleophiler Angriff des Schwefelatoms am Amidinium-C zum gespannten Bicyclus p, dessen zentrale Bindung zum stabilisierten Zwitterion 32 geöffnet wird. Dabei wird die ursprüngliche N(1), C(3)-Bindung des Azirins gespalten [34, 35].

Befindet sich an C(2) des Aminoazirins 1 jedoch eine Phenylgruppe (R¹ = Ph), erfolgt die Ringöffnung im Zwitterion o unter Spaltung der ursprünglichen N(1), C(2)-Bindung, wobei das 1-Aza-allylkation q entsteht. Dieses cyclisiert dann zu den beiden Produkten 33 und 34 [39].



Schema 14

In gleicher Weise wie bei der Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff stabilisiert sich das aus 1 (R¹ = R² = CH₃)

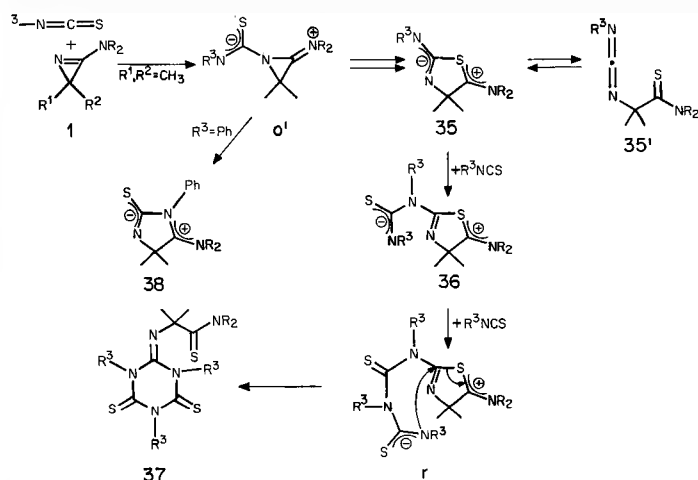
¹⁰ 3-Phenyl-2H-azirine bilden mit Schwefelkohlenstoff bei 100 °C 4-Thiazolin-2-thione, deren Entstehung analog wie diejenige von 32 formuliert wird [40].

¹¹ Im Falle von R¹ = R² = CH₃ und NR₂ = N(CH₃)₂ wurde diese Struktur mit Hilfe einer Röntgen-Kristallstrukturanalyse bewiesen [37].

¹² Durch den Begriff Valenzpolaromerie soll die Fähigkeit einer Verbindung charakterisiert werden, in einer dipolaren (zwitterionischen), cyclischen Form und in einer nicht dipolaren (un- geladenen), offenkettigen Form oder vice versa auftreten zu können [35].

und Isothiocyanaten gebildete Zwitterion o' unter Abbau der Dreiringspannung (Schema 15). Ringschluss über das S-Atom führt zum Dipol **35**. Diese (1:1)-Addukte sind stabile, isolierbare Verbindungen, wenn es sich beim Substituenten R^3 um einen Elektronenakzeptor wie z. B. C_6H_5CO oder $CH_3C_6H_4SO_2$ handelt [41, 42]. Ist R^3 dagegen ein sterisch anspruchsvoller Alkylrest, geht **35** die Ringöffnung zum valenzpolaromeren Carbodiimid **35'** ein.

Die Umsetzungen von **1** ($R^1 = R^2 = CH_3$) mit Methyl-, Äthyl- oder Benzylisothiocyanat führt je nach Reaktionstemperatur zu (1:2)- oder (1:3)-Addukten des Typs **36** bzw. **37** [42–45]; die als Zwischenprodukte auftretenden (1:1)-Addukte konnten in diesen Fällen nicht nachgewiesen werden. Interessant erscheint die Bildung des (1:3)-Adduktes **37**. Das Zwitterion **35** reagiert offensichtlich via N-Verknüpfung mit zwei weiteren Molekeln Isothiocyanat zu **r**, welches unter Ladungsausgleich die in Schema 15 angegebene Umlagerung zum Triazin **37** eingeht.



Schema 15

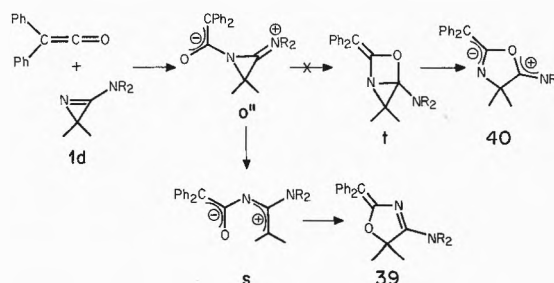
Einen Sonderfall stellt Phenylisothiocyanat dar, da bei der Reaktion mit **1** ($R^1 = R^2 = CH_3$) nicht ein Thiazolinderivat sondern das zwitterionische Imidazolin **38** gebildet wird [31]. Im Primäraddukt o' ($R^3 = Ph$) erfolgt also der nucleophile Angriff über das N-Atom¹³.

Bei der Bildung aller Produkte aus Isothiocyanaten und 3-Amino-2,2-dialkyl-2H-azirinen wird die N(1),C(3)-Bindung des Aminoazirins gespalten. *Schaumann* und *Grabley* [44] haben jedoch gezeigt, dass bei der Umsetzung von 2-Alkyl-3-dimethylamino-2-phenyl-2H-azirinen (**1**, $R^1 = Ph$, $R^2 = Alkyl$) mit Methylisothiocyanat – analog wie im Falle der Reaktion mit CS_2 – die Spaltung der N(1),C(2)-Bindung in den Vordergrund tritt. Hauptprodukt der Reaktion sind dann

¹³ In der Literatur sind Beispiele von Cycloadditionen mit Isothiocyanaten bekannt, bei denen die Phenylverbindung ebenfalls eine Sonderstellung einnimmt (vgl. die in [31] zit. Lit.).

5-Alkyl-4-dimethylamino-1-methyl-5-phenyl-3-thiazolin-2-thione.

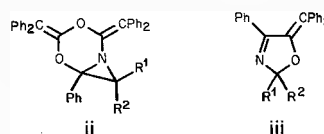
Als dritter Vertreter von Heterokumulenen wurden Ketene mit dem Aminoazirin **1d** umgesetzt¹⁴. Mit Diphenylketen wird als Hauptprodukt das 3-Oxazolin **39** (Schema 16) erhalten [2, 34, 48]. Der Bildungsmechanismus führt via Spaltung der ursprünglichen N(1),C(2)-Bindung zum Aza-allylkation **s**, das den Ringschluss zu **39** eingeht. Das Zwitterion **40** (oder dessen Folgeprodukte), das in Analogie zur Bildung der Produkte **32**, **35** und **38** (Schemata 14 und 15) bei der Umsetzung von **1d** mit Schwefelkohlenstoff bzw. Isothiocyanaten via **t** entstehen könnte, wird nicht gebildet. Dieser Befund kann wiederum mit der unterschiedlichen Nucleophilie der Heteroatome in den Primäraddukten **o** und o' bzw. o'' erklärt werden: Während in **o** und o' das Schwefelatom als gutes Nucleophil am Amidinium-C-Atom angreift, geht o'' anstelle des schlechteren nucleophilen Angriffes über das O-Atom die Ringöffnung zum Aza-allylkation ein. Damit beruht die Selektivität der N(1),C(3)- bzw. N(1),C(2)-Ringöffnung der 2,2-Dialkyl-aminoazirine bei der Umsetzung mit Heterokumulenen ebenfalls auf dem in der Einleitung für die Umsetzung mit Protonensäuren beschriebenen Prinzip (vgl. Schemata 6, 7).



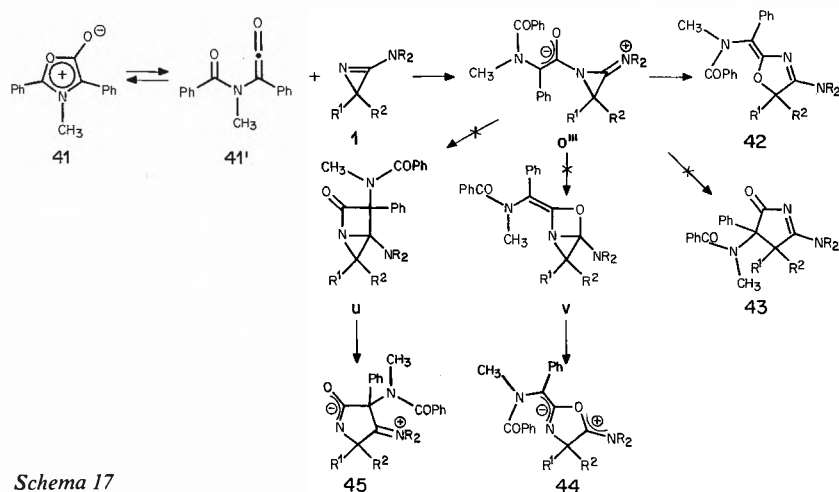
Schema 16

Die voranstehend beschriebenen, in guten Ausbeuten verlaufenden Reaktionen von **1d** mit Heterokumulenen legten nahe, Aminoazirine als Abfangreagenzien für die mit mesoionischen Heterocyclen im Gleichgewicht stehenden valenzpolaromeren Heterokumulene (vgl. Schema 17) einzusetzen¹⁵. Das 1,3-Oxazolylium-5-olat **41** (ein «Münchnon») reagiert mit **1** ($R = R^1 = R^2 = CH_3$) in Acetonitril bei Raumtemperatur zu einem

¹⁴ Bei der Umsetzung von Diphenylketen mit 3-Phenyl-2H-azirinen bei 25 °C in Äther werden (2:1)-Addukte des Typs **ii** gebildet [46], während photochemisch 3-Oxazoline des Typs **iii** entstehen [47].

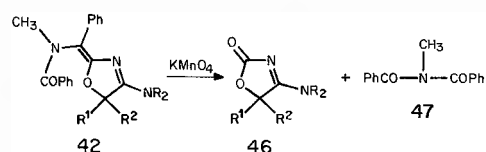


¹⁵ *Funke* und *Huisgen* haben gezeigt, dass das «Münchnon» **41** mit der valenzpolaromeren Ketenform **41'** im Gleichgewicht steht und letztere mit Iminen abgefangen werden kann [49].



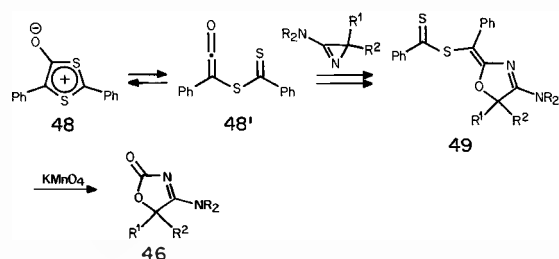
Schema 17

(1:1)-Addukt, das nach Chromatographie in 73% Ausbeute erhalten wird [50,51]. Im Schema 17 sind die vier (1:1)-Addukte **42**–**45**, die aus dem Primäraddukt o''' entstehen könnten, aufgeführt. Die Bildung der Zwitterionen **44** und **45** würde sich über die Bicyclen **v** und **u**, gefolgt von Spaltung der ursprünglichen C,N-Doppelbindung erklären lassen, während **42** und **43** aus einer Azirinöffnung zwischen N(1) und C(2) resultieren. Die zwitterionischen Strukturen konnten aufgrund des chemischen Verhaltens des (1:1)-Adduktes ausgeschlossen werden. Der Beweis, dass es sich beim isolierten Produkt um **42** handelt, gelang mittels oxydativer Spaltung der exocyclischen Doppelbindung mit Kaliumpermanganat in einem Zweiphasensystem, die zum 3-Oxazolin-2-on **46** und zu N-Benzoyl-N-methylbenzamid (**47**) führt (Schema 18). Eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse beseitigte die letzten Zweifel [50].



Schema 18

Als Test für die Güte des Aminoazirins **1** ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$) als Abfangreagenz für Ketene wurde es mit dem mesoionischen Dithiol **48** [52] umgesetzt, für



Schema 19

welches bisher weder spektroskopisch noch mittels Abfangreaktionen das Vorliegen des valenzpolaren Ketens **48'** nachgewiesen wurde¹⁶. Die Reaktion mit **1** in Acetonitril bei 80°C lieferte nun in einer Ausbeute von 20% das 3-Oxazolin **49**, bei dem es sich offensichtlich um das Addukt mit **48'** handelt.

4. Schlussbemerkungen

Wie die beschriebenen Reaktionsbeispiele zeigen, sind 3-Amino-2H-azirine sehr reaktionsfreudige Verbindungen, die sich mit einer Vielzahl von Protonensäuren und anderen Elektrophilen umsetzen lassen. In allen erwähnten Umsetzungen wird der dreigliedrige Ring im Laufe der Reaktion geöffnet. In den Abschnitten 2 und 3 wird gezeigt, dass aber in sehr vielen Fällen die dipolaren Zwischenprodukte zu neuen Heterocyclen cyclisieren. Damit könnten 3-Amino-2H-azirine, die leicht durch die in der Einleitung zusammengestellten Synthesen hergestellt werden können, nützliche Bausteine in der Heterocyclensynthese werden.

Dank

Ich möchte allen Kollegen und Mitarbeitern für ihr Interesse an den erwähnten Untersuchungen und für ihren Einsatz bei der Durchführung der Experimente sowie meinem verehrten Lehrer Prof. Dr. Hans Schmid † für seine wohlwollende Unterstützung und Hilfe herzlich danken. Ebenfalls zu Dank verpflichtet bin ich den Herren Prof. Dr. K. Bernauer und Dr. H. Link, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für die Zusammenarbeit und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- 1 M. Rens und L. Ghosez: Tetrahedron Letters 1970, 3765.
- 2 M. Rens: Dissertation Université Catholique de Louvain 1973.

¹⁶ Vor kurzem wurde berichtet, dass bei der Behandlung eines 2-Amino-1,3-dithiolylium-4-olats mit Methanol bei Raumtemperatur ein Ester gebildet wird, der als Abfangprodukt der valenzpolaren Kettenform betrachtet werden kann [53].

- 3 L. Ghosez und J. Marchand-Brynaert: "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. 421.
- 4 Lit. [3], S. 482.
- 5 G. J. de Voghel, T. L. Eggerichs, B. Clamot und H. G. Viehe: *Chimia* 30 (1976) 191.
- 6a B. Singh und E. F. Ullman: *J. Amer. chem. Soc.* 89 (1967) 6911;
B. Singh, A. Zweig und J. B. Gallivan: *ibid.* 94 (1972) 1199;
T. Nishiwaki und F. Fujiyama: *J. C. S. Perkin I* 1972, 1456;
A. Padwa, E. Chen und A. Ku: *J. Amer. chem. Soc.* 97 (1975) 6484;
J. P. Ferris und R. W. Trimmer: *J. Org. Chemistry* 41 (1976) 13;
K. Dietliker, P. Gilgen, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2074.
- b T. Nishiwaki, T. Kitamura und A. Nakano: *Tetrahedron* 26 (1970) 453;
T. Nishiwaki und T. Saito, *J. Chem. Soc. (C)* 1971, 2648.
- c T. Nishiwaki: *Synthesis* 1975, 20.
- 7 H. Neunhoeffer und H. Ohl: *Chem. Ber.* 111 (1978) 299.
- 8 A. Hassner, C. A. Bunnell und K. Hältiwanger: *J. Org. Chemistry* 43 (1978) 57.
- 9 K. Dietliker, U. Schmid, G. Mukherjee-Müller und H. Heimgartner: *Chimia* 32 (1978) 164.
- 10 L. Ghosez, A. Demoulin, M. Henriet, E. Sonveaux, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq: *Heterocycles* 7 (1977) 895.
- 11 L. A. Wendling und R. G. Bergman: *J. Org. Chemistry* 41 (1976) 831.
- 12 K. Isomura, T. Tanaka und H. Taniguchi: *Chemistry Letters* 1977, 397; H. Taniguchi, K. Isomura und T. Tanaka: *Heterocycles* 6 (1977) 1563.
- 13 V. Nair und K. H. Kim: *Heterocycles* 7 (1977) 353.
- 14 A. Demoulin, H. Gorissen, A.-M. Hesbain-Frisque und L. Ghosez: *J. Amer. chem. Soc.* 97 (1975) 4409.
- 15 P. Hoet: Dissertation Université Catholique de Louvain 1975.
- 16 B. P. Chandrasekhar, U. Schmid, R. Schmid, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1191.
- 17 B. P. Chandrasekhar, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 2270.
- 18 P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet und L. Ghosez: *Tetrahedron* 30 (1974) 3740.
- 19 S. Sato, H. Kato und M. Ohta: *Bull. Chem. Soc. Japan* 40 (1967) 2938.
- 20 E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter: *Chem. Ber.* 108 (1975) 2500.
- 21 U. Widmer, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 815.
- 22 S. Chaloupka, P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer und W. E. Oberhänsli: *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 2476.
- 23 B. Scholl, J. H. Bieri und H. Heimgartner: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 3050.
- 24 H. Link, K. Bernauer, S. Chaloupka, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2116.
- 25 S. Chaloupka und H. Heimgartner: *Chimia* 32 (1978) 332.
- 26 H. Link: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2419.
- 27 G. Mukherjee-Müller, S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer, P. Schönholzer und J. J. Daly: *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- 28 G. Mukherjee-Müller und H. Heimgartner: in Vorbereitung.
- 29 W. Flitsch und H. Peters: *Chem. Ber.* 102 (1969) 1304.
- 30 S. Chaloupka, J. H. Bieri und H. Heimgartner: in Vorbereitung.
- 31 U. Schmid, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 160.
- 32 R. Gompper, B. Wetzel und W. Elser: *Tetrahedron Letters* 1968, 5519;
B. Wetzel: Dissertation Universität München 1970;
R. Gompper und B. Wetzel: *Tetrahedron Letters* 1971, 529.
- 33 E. Schaumann, S. Sieveking und W. Walter: *Tetrahedron* 30 (1974) 4147; *Chem. Ber.* 107 (1974) 3589;
E. Schaumann, A. Röhr, S. Sieveking und W. Walter: *Angew. Chem.* 87 (1975) 486;
E. Schaumann und S. Sieveking: *Liebigs Ann. Chem.* 1976, 2284;
E. Schaumann, E. Kausch und E. Rossmannith: *ibid.* 1978, 1543;
E. Schaumann und E. Kausch: *ibid.* 1978, 1560.
- 34 E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter: *Chem. Ber.* 107 (1974) 3574.
- 35 S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer und K. Bernauer: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2566.
- 36 S. Chaloupka, B. P. Chandrasekhar, P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Link, W. E. Oberhänsli und P. Schönholzer: *Chimia* 31 (1977) 66.
- 37 E. Schaumann, E. Kausch, J.-P. Imbert, K.-H. Klaska und R. Klaska: *J. C. S. Perkin II* 1977, 466.
- 38 E. Schaumann, E. Kausch, S. Grabley und H. Behr: *Chem. Ber.* 111 (1978) 1486.
- 39 E. Schaumann, S. Grabley, K.-D. Seidel und E. Kausch: *Tetrahedron Letters* 1977, 1351.
- 40 V. Nair und K. H. Kim: *J. Org. Chemistry* 40 (1975) 1348.
- 41 U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Schönholzer, H. Link und K. Bernauer: *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2222.
- 42 E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter: *Chem. Ber.* 110 (1977) 820.
- 43 U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid und W. E. Oberhänsli: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2768.
- 44 E. Schaumann und S. Grabley: *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 1568.
- 45 E. Schaumann, E. Kausch, K.-H. Klaska, R. Klaska und O. Jarchow: *J. Heterocyclic Chem.* 14 (1977) 857.
- 46 F. P. Woerner, H. Reimlinger und R. Merényi: *Chem. Ber.* 104 (1971) 2786;
A. Hassner, A. S. Miller und M. J. Haddadin: *Tetrahedron Letters* 1972, 1353;
A. Hassner, M. J. Haddadin und A. B. Levy: *ibid.* 1973, 1015.
- 47 H. Heimgartner, P. Gilgen, U. Schmid, H.-J. Hansen, H. Schmid, K.-H. Pfoertner und K. Bernauer: *Chimia* 26 (1972) 424;
vgl. auch P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid und H.-J. Hansen: *Heterocycles* 6 (1977) 143.
- 48 G. Mukherjee-Müller, H. Heimgartner und H. Schmid: in Vorbereitung.
- 49 E. Funke und R. Huisgen: *Chem. Ber.* 104 (1971) 3222.
- 50 J. Lukáč, J. H. Bieri und H. Heimgartner: *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1657.
- 51 J. Lukáč: Dissertation Universität Zürich 1979.
- 52 H. Gotthardt und B. Christl: *Tetrahedron Letters* 1968, 4743;
H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn und B. Christl: *Chem. Ber.* 109 (1976) 740.
- 53 H. Gotthardt und C. M. Weissshuhn: *Chem. Ber.* 111 (1978) 2021.

Vortragsreferate

Makromolekulares Kolloquium der ETH Zürich

23 November 1978

Prof. Dr. *Giuseppe Allegra* (Istituto di Chimica, Politecnico, Piazza L. da Vinci 32, 20133 Milano/Italy)

Chain Folding and Polymer Crystallization

It is well known that two main theories were proposed to explain polymer crystallization, namely the so called kinetic [1] and thermodynamic [2] theories. In the former theory it is assumed that the lamellar thickness is determined by the fact that the length of the segments depositing onto the lateral surface of the crystallites corresponds to the largest rate of transition from the molten—or solution—state to the crystalline state, at the temperature being considered. In the thermodynamic theory it is assumed that the lamellar thickness is dictated by the free energy minimum requirement of the crystal, taking into account the contribution of the entropy component due to the collective modes of lateral vibration of the segments. Neither theory attributes any essential role to the folding of the chains.

The new interpretation proposed here [3] is based on the ideas that will be concisely summarized as follows:

1) The amorphous portion of the polymer undergoing crystallization contains a large number of crystallization "nuclei", each of which is formed by parallel association of at least three statistical segments. These nuclei are in thermodynamic equilibrium which must be considered as metastable since, as soon as a nucleus contains a sufficiently large number of parallel segments ("critical" nucleus), it may grow with a further free energy decrease, with formation of a stable crystal.

2) The statistical study of the above (metastable) nucleation equilibrium, under suitable simplifying hypotheses, allows to evaluate the distribution of the nuclei according to their size, in particular to their fold-to-fold length, thereby obtaining the average crystallite thickness at different temperatures.

The basic ideas characterizing the statistical model will now be concisely presented.

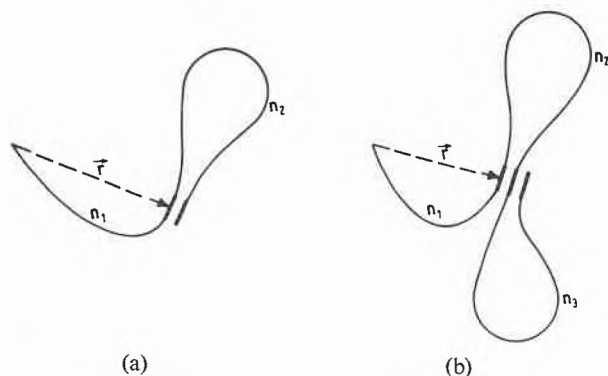


Fig. 1: Schematic representation of a chain containing a single nucleus of order 2 (a) and 3 (b) at one of its ends.

Assuming for simplicity the polymer system to consist of a single, infinitely long chain, let us suppose there is a single nucleus containing just three parallel statistical segments (see Fig. 1). The statistical weight of this configuration, specified by given values of n_1 , n_2 and n_3 (i.e., the numbers of statistical segments comprised within the free end and within the two loops of the chain, respectively) is

$$w(n_1, n_2, n_3) = \Lambda^N \cdot w_3 / (n_2 n_3)^{3/2}$$

where N is the total number of statistical segments constituting the chain, Λ is the partition function factor pertaining to each of them (in the free state) and w_3 is the statistical factor to be associated with each nucleus containing 3 parallel segments. As it may be seen from the above expression, the probability of the configuration is larger, the smaller the two numbers n_2 and n_3 , i.e., the shorter the loops. If the temperature is lowered, w_3 tends to increase, therefore the average number of nuclei increases and the average contour length of the loops diminishes. Since a crystallite starts from a nucleus reaching critical size (i.e. a sufficiently large number of statistical segments are contained therein) and it is assumed to grow *via* successive formation of new loops at its lateral surface, the average crystal thickness may be equated to the average loop contour length.

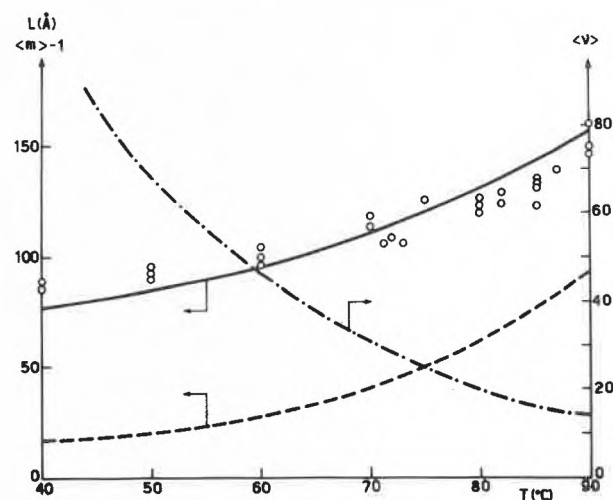


Fig. 2: Observed fold-to-fold thickness (L) of polyethylene crystals grown from a dilute solution of xylene (circles) vs the temperature of crystallization [R. L. Miller, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 225, 62 (1968)] and corresponding calculated plot of $\langle n \rangle l$ ($3a\epsilon = 3.7$ kcal/mol, $a k \ln \Lambda = 8.8 \times 10^{-3}$ kcal/mol $^{\circ}\text{K}$, $Q = 1$, $\bar{n} = 3$) [3]. The plots of $\langle m \rangle - 1$ (i.e., the average number of segments between different nuclei, dashed line) and of $\langle v \rangle$ (average number of segments per nucleus) are also shown, for the same parameters.

Fig. 2 shows the comparison between the observed lamellar thickness L of polyethylene crystals grown from dilute solution and the calculated value, for different temperatures.

Summarized by the author

References

1. A. Peterlin and E. W. Fischer: *Z. Physik*, 159, 272 (1960).
2. J. I. Lauritzen Jr. and J. D. Hoffman: *J. Chem. Phys.*, 31, 1680; *F. P. Price*: *ibid.*, 35, 1884 (1961); *F. C. Frank and M. Tosi*: *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 263, 323 (1961).
3. G. Allegra: *J. Chem. Phys.*, 66, 5453 (1977).

Organismus (Erhaltung der Art) in der Natur Möglichkeiten bestehen, den Informationsgehalt einer DNS durch Austausch ganzer Basensequenzen zu verändern. Ein solcher Austausch erfolgt in zwei Phasen. Zuerst wird die DNS aus dem Donor in die Empfängerzelle übertragen; dann muss sich die Donor-DNS in der Empfängerzelle vermehren können.

Bei *E. coli* sind drei verschiedene, natürlich vorkommende Übertragungsmechanismen bekannt (Abb. 1):

a) Die **Konjugation**, bei der zwei Zellen vorübergehend eine Plasmabrücke ausbilden, durch welche die DNS des Donors in die Empfängerzelle schlüpft (parasexueller Vorgang).

b) Die **Transformation**: Werden Zellen (besonders geeignet sind *Pneumococci*, *Haemophilus influenzae* oder *Bacillus subtilis*) in einer Lösung von proteinfreier DNS inkubiert, so dringt diese DNS in einige der Zellen ein. Die Entdeckung dieses Phänomens durch Avery *et al.* (1944) begründete übrigens die Molekularbiologie, indem dadurch erstmals DNS als Speicher der Erbinformation nachgewiesen wurde.

c) Die **Transduktion**: Bei der Vermehrung von Phagen-DNS in einer Wirtszelle kann mit geringer Wahrscheinlichkeit (daher oft auch als Irrtum der Natur angesehen) ein Stück Wirts-DNS in die Phagen-DNS eingebaut und in ein neues Phagenpartikel verpackt werden. Infiziert dieses eine neue Zelle, wird das Stück Wirts-DNS somit aus der ursprünglichen Wirts(Donor)-Zelle in eine andere Zelle übergeführt. Die Phagen-DNS wirkt in diesem Falle als Vehikel (Vektor) für den zu übertragenden Genabschnitt.

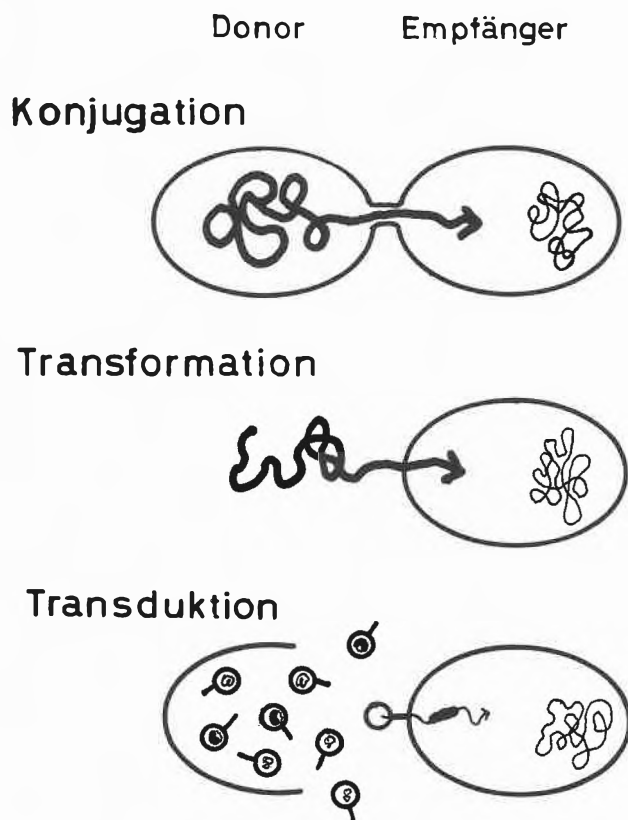


Abb. 1: Natürliche Übertragung einer Donor-DNS in eine Empfängerzelle bei Bakterien. Konjugation: Zellkontakt notwendig, über eine Plasmabrücke wird die Donor-DNS in den Empfänger übertragen. Transformation: freie DNS dringt in die Zelle ein. Transduktion: Phagen, welche ein Stück Bakterien-DNS eines früheren Wirtes (Donor) in ihr Genom eingebaut haben (siehe Abb. 2b), übertragen bei Neuinfektion dieses DNS-Stück in den Empfänger.

Die Vermehrung der Donor-DNS in der Empfängerzelle erfolgt im Falle der Plasmiden autonom, d.h. zwischen Plasmiden-DNS und Wirts-DNS findet keine direkte Wechselwirkung statt.

Bei nicht-autonomer Vermehrung wird die Donor-DNS in die Wirts-DNS eingebaut (Abb. 2). Hier unterscheidet man zwei Situationen: Falls Donor- und Wirts-DNS homologe Basensequenzen enthalten, kann ein Strang der Donor-DNS den homologen Strang aus der Wirts-DNS verdrängen, so dass eine Doppelhelix aus je einem Donor- und einem Wirts-DNS-Strang entsteht. Falls die Donor-DNS aber heterolog ist, wie beim Einbau von λ -Phagen-DNS in das *E. coli*-Chromosom, wird das Wirtsgenom um dieses DNS-Stück (z.B. Prophage) länger. Der Einbau findet an einer durch eine bestimmte Basensequenz vorbestimmten Stelle der Wirts-DNS statt. Die Umkehrreaktion, das Herausschneiden der Phagen-DNS, erfolgt hin und wieder fehlerhaft. Durch solche illegitime Excision (unkorrektes Herausschneiden) kann etwa eine λ -Phagen-DNS entstehen, in welche ein Gen für Galaktosevergärung (*gal*) aus der Wirts-DNS eingebaut worden ist, während in der Wirts-DNS ein Stück Phagen-Genom zurückbleibt. Hier hat die Natur also die Neukombination von Genen vorgezeichnet, welche heute im Laboratorium von Molekularbiologen nachgeahmt wird.

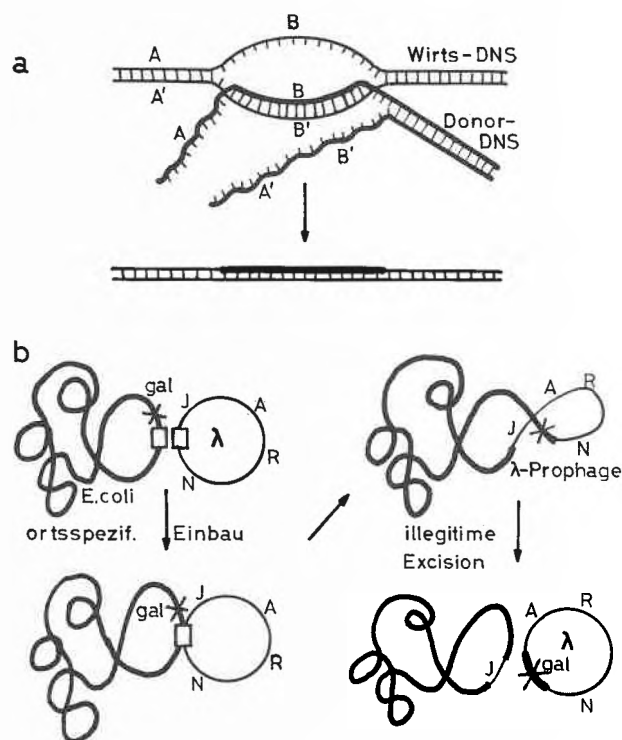


Abb. 2: Die Vermehrung von Donor-DNS in der Empfängerzelle kann auf verschiedene Weise erfolgen:

- Vermehrung ohne direkte Wechselwirkung mit der Wirts-DNS (z.B. Plasmid; nicht dargestellt)
- Vermehrung unter Einbau der Donor-DNS in die Wirts-DNS
 - Abb. 2a: Sind Donor- und Wirts-DNS homolog (verwandt), können komplementäre Einzelstränge verschiedener Herkunft paaren. Nicht-paarende DNS-Teile werden abgebaut.
 - Abb. 2b: Sind Donor- und Wirts-DNS heterolog (nicht verwandt, z.B. λ -Phage in *E. coli*-Zelle), findet der Einbau an einer ortsspezifischen Rekombinationsstelle □ statt. Die eingebaute Phagen-DNS (Prophage) kann sich als Teil des Wirtsgenoms vermehren. Der Einbau ist jedoch reversibel. Beim Herausschneiden des Phagen-genoms passiert gelegentlich ein Fehler, so dass ein Teil der Wirts-DNS, hier das Gen für Galaktosevergärung (*gal*) tragend, in den neu entstehenden Phagen eingebaut wird.

Mechanismen zur Unterdrückung des Austausches von genetischem Material

So wesentlich der Austausch von ganzen Genabschnitten für die Evolution der Arten war und sicher immer noch ist, so nachteilig wirkt er sich auf die Erhaltung einer Art aus, wenn er zu häufig eintritt. Bereits die Mikroorganismen haben daher verschiedene Abwehrmechanismen gegen den Einbau von Fremd-DNS in ihr Genom entwickelt:

- a) Zellwand und Zellmembran hemmen das Eindringen von DNS in die Zelle.
- b) Restriktions-Modifikations-Systeme bauen eingedrungene Fremd-DNS ab.
- c) Zellabhängigkeit der Genexpression und Genvermehrung: Häufig braucht es für das «Funktionieren» von Genen (Replikation und Expression) zusätzliche, besonders abgestimmte zelluläre Faktoren. Die Fremd-DNS findet meist keine günstige «Zell-Ambiance» im Wirt vor.

Restriktions-Modifikations-Systeme

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die Restriktions-Modifikationssysteme, welche in den 50er Jahren durch Arber entdeckt und untersucht worden sind. λ -Phagen, welche im Stamm C von *E. coli* gewachsen sind, vermehren sich in *E. coli* K zunächst sehr schlecht (Restriktion des Wachstums). Nur etwa 1%₀₀ der Phagen, welche sich an den neuen Wirt adaptiert haben (wirtskontrollierte Modifikation), vermehren sich in der Folge ungehindert. Diese Modifikation ist nicht genetisch bedingt, sondern geht verloren, sobald die Phagen wieder in *E. coli* C kultiviert werden. Dieses Phänomen konnte dadurch erklärt werden, dass in *E. coli* K, nicht aber in *E. coli* C, eine sog. Restriktionsendonuclease K (Eco K) vorhanden ist, welche jede DNS durch Spaltung eliminiert, die eine ganz bestimmte Basensequenz von 5-10 Nukleotiden enthält. Das Enzym erkennt also eine kurze Nukleotidsequenz innerhalb einer doppelsträngigen DNS. Die eigene DNS ist vor der Wirkung des Enzyms geschützt, weil alle darin vorkommenden Erkennungssequenzen verändert sind, indem auf jedem DNS-Strang ein Adenin methyliert ist. Solch doppelt methylierte Erkennungssequenzen akzeptiert das Enzym nicht mehr als Substrat.

Die Methylierung (Modifikation) der Erkennungssequenz erfolgt durch dieselbe Restriktionsendonuclease; sofern einer der DNS-Stränge (der Elternstrang nach der Replikation) bereits ein Methyladenin in der richtigen Position enthält, wird die DNS nicht gespalten, sondern das auf dem anderen Strang symmetrisch dazu gelegene Adenin mit Hilfe von S-Adenosylmethionin und ATP ebenfalls methyliert.

Heute sind über 100 Restriktionsendonucleasen bekannt, die alle aus Bakterien stammen und Molekulargewichte von etwa 45000 aufweisen. Eine Klasse der Restriktionsendonucleasen (z.B. Eco B) erkennt eine bestimmte Sequenz von Basenpaaren, durchschneidet aber die DNS weit von dieser Sequenz entfernt (bis mehrere 1000 Basenpaare). Eine andere Klasse (z.B. Eco RI) spaltet ortsspezifisch in der Erkennungssequenz selber. Dabei entstehen meist kurze, einsträngige, sog. klebrige Enden, weil die Spaltung der beiden Stränge nicht an derselben Stelle erfolgt.

Eco B: 5' -- T G ^{*} A (N)₈ T G C T --
3' -- A C T (N)₈ A C G A --

Spaltung

Eco RI: 5' -- G ^{*} A A T T C --
3' -- C T T A A ^{*} G --

*: Methylierung

↑: Schnittstelle

Restriktionsendonucleasen als Werkzeuge der Forschung

Zwei Anwendungen von ortsspezifischen Restriktionsendonucleasen sollen hier lediglich gestreift werden.

Die eine ist die Kartierung von zirkulärer DNS aus Plasmiden, Phagen, Viren, Bakterien, Mitochondrien oder Chloroplasten mittels Restriktionsfragmentierung. Da die Erkennungs- und

Spaltstellen auf der DNS genetisch, d.h. genau lokalisiert sind, können sie auch als Marken für die DNS-Kartierung verwendet werden, ähnlich wie Triangulationspunkte bei der topographischen Vermessung. Die Distanzen zwischen diesen Marken, d.h. die Länge der DNS-Fragmente kann durch Gelelektrophorese bestimmt werden. Da bei pH 7 jedes Nucleotid eine negative Ladung auf der Phosphatgruppe trägt, ist die elektrische Ladung eines DNS-Fragmentes seinem Molekulargewicht proportional. Die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit im Gel ist also eine direkte Funktion des Molekulargewichtes eines Restriktionsfragmentes und dient zur Bestimmung der Fragmentgrösse. Durch Anwendung von mindestens zwei verschiedenen Restriktionsendonucleasen gelingt es, gemäss dem in Abb. 3 schematisch beschriebenen Vorgehen, DNS-Karten herzustellen. Im weiteren können die einzelnen DNS-Fragmente mittels anderer Restriktionsendonucleasen in kleinere, definierte Bruchstücke (ca. 100 Basenpaare) gespalten werden, welche dann mit den in den letzten Jahren entwickelten Methoden leicht sequenziert werden können. Somit gelingt es heute – genügend Material und Fleiss vorausgesetzt – den Traum jedes Molekularbiologen zu erfüllen, die Basensequenz eines Genoms mit der genetischen Karte zu vergleichen.

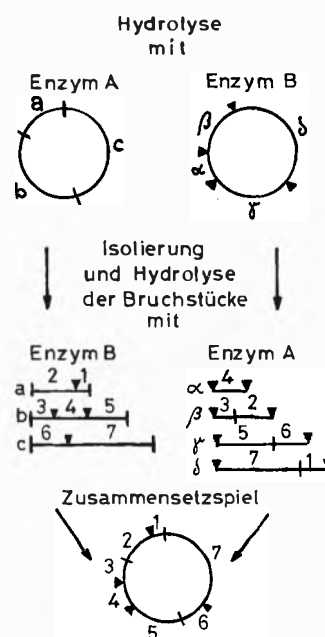


Abb. 3: Schema der DNS-Kartierung mit Restriktionsenzym-Fragmentierung. Eine zirkuläre DNS wird zuerst in zwei Ansätzen mit verschiedenen Restriktionsendonucleasen (A bzw. B) gespalten. Dann werden die isolierten Bruchstücke einzeln mit dem entsprechend anderen Restriktionsenzym (B bzw. A) hydrolysiert und die Bruchstücke der Hydrolysate miteinander verglichen. (Aus Boschetti, A., Biogenes der Chloroplasten und Mitochondrien, G. Fischer Verlag, Stuttgart 1978).

Eine andere Anwendung der Restriktionsendonucleasen besteht darin, dass man gewisse Abschnitte von komplexen Genomen, z.B. aus eukaryotischen Chromosomen, genauer analysieren oder deren Genprodukte (z.B. Insulin) produzieren möchte. Für beide Fälle ist das Vorgehen im wesentlichen gleich und in Abb. 4 dargestellt. Mittels Restriktionsendonucleasen und Gelelektrophorese wird der interessierende Genomabschnitt isoliert. Er wird mit Hilfe der «klebrigen» Enden (so benannt, weil sie Wasserstoffbrücken mit komplementären Einsträngenden eingehen) in ein Plasmid eingefügt. Zur kovalenten Verknüpfung (Veresterung) des Genomabschnittes mit der Plasmiden-DNS dient DNS-Ligase. Mit solcherart *in vitro* rekombinierter DNS werden Bak-

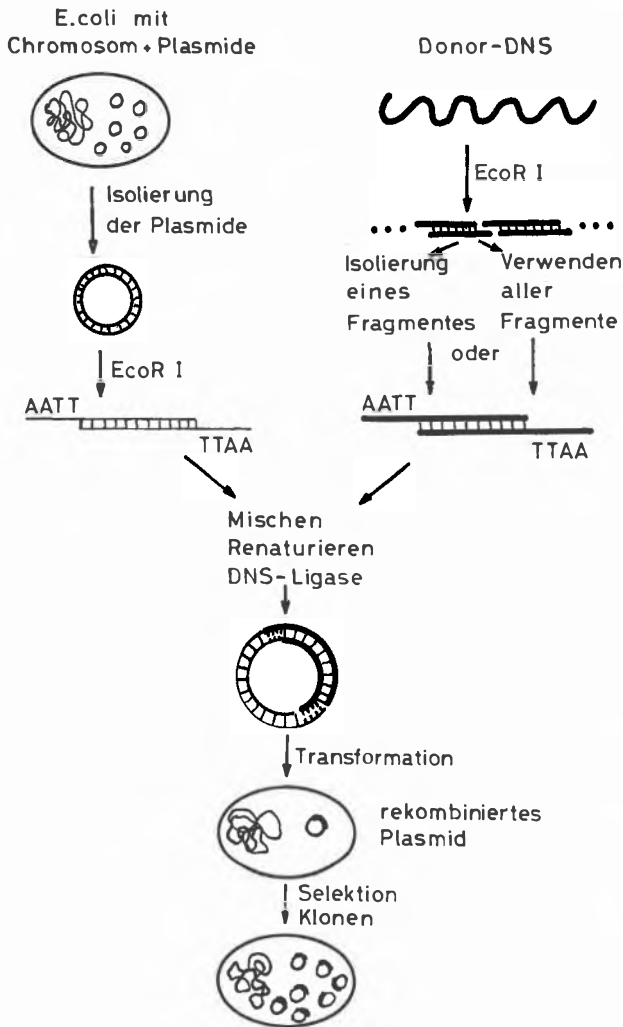


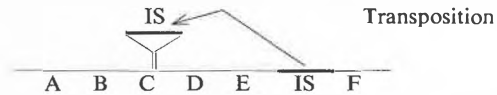
Abb. 4: Schema eines in vitro-Neukombinationsexperimentes. Ein autonom replizierendes, nur eine Spaltstelle tragendes Plasmid wird durch EcoRI in ein lineares DNS-Molekül mit einstängigen Enden gespalten. Wird ebenfalls mit EcoRI gespaltene Donor-DNS zugefügt, so werden häufig auch ein oder mehrere Donor-Fragmente bei der Renaturierung in den sich bildenden Ring aufgenommen. Bei der Transformation dringt die Plasmid-DNS mit geringer, aber reproduzierbarer Wahrscheinlichkeit in eine *E. coli*-Zelle ein. Die transformierten Bakterien werden durch «Klonen» gereinigt, d.h. durch Aufwachsen einer Kultur aus einer Einzelzelle. (Aus Arber, W.: Angew. Chem. 90 [1978] 79).

terien transformiert, so dass sich das Plasmid mit dem Genomabschnitt im Wirt vermehrt (Klonen von DNS). In gewissen Fällen kann es auch zur Produktion jener Proteine kommen, die durch die neueingefügte DNS codiert sind (Bildung von Fremdproteinen in Bakterien).

Solche Methoden der Genmanipulation werfen sicher eine Reihe von Fragen auf und sind auch mit Risiken verbunden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch Genmanipulation unbeabsichtigt Mikroorganismen geschaffen werden, die Mensch und Umwelt gefährden. Im Bewusstsein dieser Risiken haben die Forscher selber Richtlinien aufgestellt, unter welchen Bedingungen Genmanipulationen durchzuführen sind. Der wesentlichste Sicherheitsfaktor besteht sicher darin, dass die Gene in degenerierten Bakterienstämmen gezüchtet werden, die nur unter Laborbedingungen lebensfähig sind und somit ausserhalb des Labors absterben. Unter solchen Voraussetzungen wird die Genmanipulation der Menschheit bedeutend mehr Nutzen als Gefahren bringen.

IS-Elemente (Insertions-Sequenzen)

Die neuesten Untersuchungen der Gruppe von Prof. Arber, bei denen Restriktionsenzyme ebenfalls als Werkzeuge eingesetzt werden, handeln von den sog. IS-Elementen. Das sind Genomabschnitte von 700–2000 Nucleotidpaaren, die ihren Platz auf der DNS wechseln können oder die auch als zusätzliche Kopie plötzlich an irgendeiner Stelle des Genoms auftreten können («hüpfende Gene»). Es gibt innerhalb eines Bakteriengenoms sehr viele IS-Elemente mit verschiedener Basensequenz.

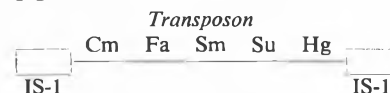


Die Transposition eines IS-Elements kann zu Mutationen führen, ohne dass Basenpaare verändert werden. Dies geschieht immer dann, wenn das IS-Element mitten in ein essentielles Gen hüpf, dieses unterbricht und so seine korrekte Ablesung (Expression) verhindert. Zudem treten am Ort der IS-Elemente Deletionsmutationen häufiger auf.

IS-Elemente können elektronenoptisch beobachtet und nachgewiesen werden. Hierzu stellt man durch Basenpaarung (Renaturierung) eine Hybrid-DNS-Doppelhelix her aus zwei komplementären, d.h. denselben Genomabschnitt enthaltenden DNS-Einzelsträngen, wovon jedoch einer zusätzlich ein IS-Element enthält. Alle komplementären Basensequenzen sind in der Hybrid-DNS gepaart, ausser dem IS-Element, das nur auf einem Strang vorkommt und somit als Einzelstrangschleife an einem Stück DNS-Doppelhelix sichtbar wird.

IS-Elemente können nicht nur beobachtet, sie können auch isoliert werden. Dazu führt man zuerst eine Phagen-DNS (bevorzugt vom Phagen P1), die sich autonom wie ein Plasmid vermehrt, in das Bakterium ein. Da mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die IS-Elemente des Bakteriums auch auf die Plasmiden-DNS «hüpfen», findet sich in der Phagennachkommenschaft IS-haltige Phagen-DNS. Diese DNS ist das Ausgangsmaterial für die Untersuchung der Struktur der IS-Elemente und ihrer Häufigkeit und Verteilung auf dem Bakterienchromosom.

Besonders aufregend bei diesen IS-Elementen ist aber folgendes Verhalten: Finden sich zwei IS-Elemente in relativer Nachbarschaft auf einem Genom, so können sie gemeinsam «hüpfen» und den dazwischenliegenden Genomabschnitt gleich mitnehmen. Diesen Abschnitt nennt man ein Transposon. So konnte z.B. ein 23000 Basenpaare langes Transposon von einem R-Plasmid (R-Plasmide tragen Gene für Resistenzfaktoren) auf den Bakteriophagen P1, dann auf das *E. coli*-Chromosom und weiter auf den Bakteriophagen P7 transponiert werden. Auf diesem Transposon waren Gene für die Ausbildung von Resistenzen gegen eine Reihe von Bakteriziden lokalisiert.



Cm, Fa, Sm, Su und Hg bedeuten Gene für die Resistenz gegen Chloramphenicol, Fusidinsäure, Streptomycin, Sulfonamid, Quecksilber.

Wenn Resistenzgene, die besonders leicht nachweisbar sind, in Form von Transposons ihren Platz und auch ihre DNS wechseln, so kann das für andere, schwerer nachweisbare Gene ebenso zutreffen. Damit ist ein neuer Mechanismus entdeckt worden, mit dem die Natur zwischen fremden Genomen grössere DNS-Abschnitte mit Erbinformation austauschen kann.

Die Untersuchung dieser Phänomene ist auch medizinisch von Wichtigkeit, weil damit gewisse Adaptationsvorgänge bei einer Antibiotikatherapie erklärt werden könnten. Man hat zeigen können, dass Resistenzgene tragende Transposons sich auf einem Genom vervielfachen können und damit eine höhere Antibiotikaresistenz im Bakterium bewirken. Bakterien mit derart amplifizierten Transposons werden durch höhere Antibiotikakonzentrationen sogar selektioniert. Referent: A. Boschetti

Praxis, Technik

Ablauf- und Schutzmassnahmen bei Wärme- und Raumexplosionen



G. Gut *

Eidg. Technische Hochschule,
Zürich

1. Einleitung

Der Betrieb moderner Anlagen mit gesteigerter Leistungsfähigkeit bedingt parallel dazu eine erhöhte Sicherheit. In der chemischen Industrie wurden deshalb in den letzten Jahren grosse Anstrengungen unternommen, um Risiken zu erkennen und diese auf ein annehmbares Mass zu reduzieren bzw. chemische Prozesse sicherer zu gestalten. Aber nicht nur die Umwandlung chemischer Substanzen ist risikobehaftet, auch der Umgang mit brennbaren Gasen, Flüssigkeiten

Tabelle 1:

Unfallrisiko in der chemischen Industrie und anderswo [1]
Die Zahlen stellen Risikofaktoren dar, die wie folgt definiert sind:
Anzahl Tote pro 1000 Personen während ihres gesamten «Arbeitslebens» = 10^8 Stunden.

Berufliche Beschäftigung

Chemische Industrie	3,5
Übrige Industrie	4
Stahl-Industrie	8
Kohleförderung (Minen)	40
Eisenbahn-Rangierer	45
Bauarbeiter	67
Flugpersonal	250
Berufsboxer	7000

Nicht-berufliche Beschäftigung

Zuhause bleiben	3
Busfahren	3
Zugfahren	5
Autofahren	57
Velofahren	96
Flugreisen	240
Motorradfahren	310
Klettern (Fels)	4000

* Prof. Dr. Günther Gut, Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidg. Technische Hochschule, CH-8092 Zürich

und pulverförmigen Stoffen (Stäuben) ist mit beträchtlichem Risiko verbunden, können solche Stoffe doch zusammen mit Luft explosive Gemische bilden.

Statistisch gesehen ereignen sich nur ca. 8% der Unfälle in der chemischen Industrie im Umgang mit brennbaren und explosiven Stoffen, während innerbetriebliche Transporte und Bewegungen von Lasten 50% aller Schadenfälle ausmachen. Explosionsunfälle haben aber einen grossen psychologischen Einfluss auf die Belegschaft. Ausserdem sind meist die Sachschäden bei Explosionen höher als bei anderen Unfällen, und sehr oft werden Menschen zu Invaliden oder müssen sogar ihr Leben einbüßen.

Obwohl und vielleicht gerade weil in den Anlagen der chemischen Industrie weit mehr latente Gefahren vorhanden sind als in anderen Industriezweigen, ist das Unfallrisiko dank grosser Anstrengungen bezüglich Sicherheit vergleichsweise klein gegenüber einer Reihe anderer Industriezweige (Tabelle 1).

2. Das Wesen von Explosionen und Schutzmassnahmen

Bei Explosionen können folgende Arten unterschieden werden:

- Detonation von Sprengstoffen
- Dampfwolkenexplosionen (Feuerbälle)
- Wärmeexplosionen (Bersten von Reaktionsbehältern)
- Gas- und Staubexplosionen (Raumexplosionen).

Betrachtet man die unter den Bedingungen der vielfältigen Arbeitsgänge beim Herstellen, Umwandeln und Lagern auftretenden latenten Explosionsgefahren unter Ausklammern der Explosivstoffe, so ist leicht einzusehen, dass eine fließende Grenze zwischen Feuerbällen (Dampfwolkenexplosionen), Wärmeexplosionen sowie Gas- und Staubexplosionen besteht. So kann es z. B. bei einem Reaktionsgemisch infolge Exothermie zu einer Temperatur- und Drucksteigerung im Reaktor kommen. Infolge Druckaufbaues entsteht in der Apparatur ein Leck; unter Druck stehendes, überhitztes Lösungsmittel tritt in die Atmosphäre aus, durchmischt sich mit Luft, wird gezündet und es kommt zu einer Raumexplosion.

Um das Gesamtrisiko einer Anlage beurteilen zu können, sind viele Untersuchungen nötig. Unentbehrliche Hilfsmittel dazu sind die Kenntnisse des Stoffverhaltens, also Stoffdaten und kinetische Daten, sowie die Störfallanalyse aufgrund des Prozessflussbildes. Man erhält so die Grundlagen für die Beherrschung gefährlicher Betriebssituationen. Daraus lassen sich dann die

Massnahmen ableiten, die getroffen werden müssen, um einen sicheren Betrieb der Anlage zu gewährleisten. Nachfolgend wird nur ein Teilaspekt der Sicherheit in industriellen Betrieben behandelt, nämlich das Gebiet des Explosionsschutzes. Es werden die zwei Grenzfälle Wärmeexplosionen und Raumexplosionen besprochen.

2.1 Wärmeexplosionen

Unter Wärmeexplosion soll das «Durchbrennen» einer Reaktionsmischung unter Freisetzen von Wärme verstanden werden. Stellen wir uns als Modell einen diskontinuierlich betriebenen Rührkessel mit Kühlung vor, in welchem eine exotherme Reaktion durchgeführt wird. Die Wärmeproduktionsrate sei:

$$r_{QR} = \frac{dQ}{dt} = V \Delta H_R (-r_A) \quad (1)$$

Annahme: $A + B \rightarrow \text{Produkte}$ (Volumen = konstant). Es gilt:

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_0 c_A c_B e^{-E/RT} \quad (2)$$

Gleichung (2) in (1) eingesetzt ergibt:

$$r_{QR} = V \Delta H_R k_0 c_A c_B e^{-E/RT} \quad (3)$$

Die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit (r_{QR}) ist im wesentlichen durch den Term $\exp(-E/RT)$ festgelegt, der mit steigender Temperatur zunimmt. Das Aussehen der Funktion entspricht dem Kurvenverlauf in Abb. 1.

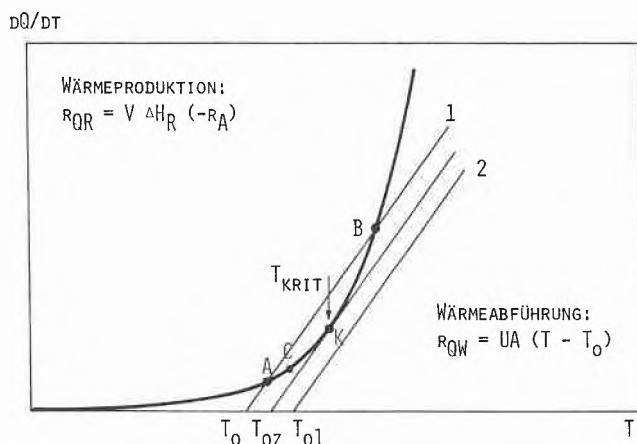


Abb. 1: Wärmebilanz eines Rührkessels. Einfluss der Kühlmediumtemperatur.

Für die zeitliche Wärmeabgabe durch die Kühlfläche gilt:

$$r_{QW} = UA(T - T_0) \quad (4)$$

r_{QW} als Funktion der Temperatur ergibt eine Gerade. Wird die Wärmedurchgangszahl U bei fester Kühlfläche A kleiner, zum Beispiel infolge Ablagerungen an den Wandungen, so wird die Gerade flacher (Abb. 2). Durch Erhöhen der Kühlmediumtemperatur T_0 z. B. infolge Kühlmittelausfalles wird die Gerade nach rechts verschoben.

Die Wechselwirkung zwischen Reaktion, Wärmeproduktion und Wärmeabfuhr ergibt sich aus der gegenseitigen Lage von Gerade und Kurve. Gerade 1 (Abb. 1) für die Wärmeabfuhr schneidet die Kurve für die Wärmeproduktion in den Punkten A und B. Für den Normalfall ergibt sich eine Erwärmung des Reaktionsgemisches entsprechend Punkt A. An dieser Stelle entspricht die produzierte Wärme der durch die Wand abgeleiteten Wärme (Gleichgewichtszustand). Wird die Temperatur im Reaktionsraum bei festgehaltener Wandtemperatur infolge einer Störung erhöht, z. B. nach Punkt C, so wird mehr Wärme durch die Wand abgeführt als erzeugt. Nach einiger Zeit stellt sich die Temperatur des Reaktionsgemisches wieder auf T_a ein. Es findet keine Wärmeexplosion statt; der Zustand bei T_a ist stabil. Punkt B entspricht demgegenüber keinem stabilen Zustand. Wird die Temperatur etwas erniedrigt, so stellt sich der stabile Zustand bei Punkt A ein; wird sie erhöht, so brennt die Reaktion durch und es kann zu einer Wärmeexplosion kommen. Hat das Kühlmedium statt der Temperatur T_0 den Wert T_{01} (Kühlmediumausfall), so ist die Wärmeerzeugung im Reaktionsraum immer grösser als die Wärmeabfuhr (Abb. 1, Gerade 2). Die Gemischtemperatur steigt; die Reaktion wird schneller und es tritt «Verpuffung» ein. T_{OZ} stellt einen Grenzwert dar. Die zugehörige Temperatur im Reaktionsraum ist T_k und liegt höher als T_{OZ} . Solange die Wandtemperatur $T_0 < T_{OZ}$ ist, stellt sich immer ein stationärer Zustand ein und es findet keine Zündung statt. Wird $T_0 > T_{OZ}$, so erfolgt immer eine Zündung. T_{OZ} entspricht somit der Zündtemperatur.

Das zeitliche Verhalten der vorstehend diskutierten allgemeinen Fälle wird nun für einen chemischen Modellprozess simuliert. Die Wärmebilanz für den Rührkessel lautet:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Reaktions-} \\ \text{wärme} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{durch die Wand ab-} \\ \text{geführte Wärme} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Zunahme der inneren} \\ \text{Energie des Systems} \end{array} \right)$$

$$V \Delta H_R k_0 c_A c_B e^{-E/RT} - UA(T - T_0) = \sum (m_i c_{pi}) \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

Umformen ergibt die Gleichung für das Temperaturprofil:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho c_p} [\Delta H_R k_0 c_A c_B e^{-E/RT} - \frac{UA}{V} (T - T_0)] \quad (6)$$

Durch Variation des Wärmedurchgangsparameters UA/V wurden die in Abb. 3 dargestellten Temperaturprofile für eine konstante Kühlmediumtemperatur berechnet.

Wie daraus hervorgeht, setzt die Wärmeexplosion mit steigendem UA/V mit zunehmender Verzögerung ein. Ferner ist ein kontinuierlicher, wenn auch relativ abrupter Übergang von der Wärmeexplosion über die Ausbildung von Temperaturspitzen bis hin zum geordneten Reaktionsverlauf festzustellen. Dieser Zusammenhang kann auch aus den Umsatzprofilen abgeleitet werden (Abb. 4).

dQ/dT

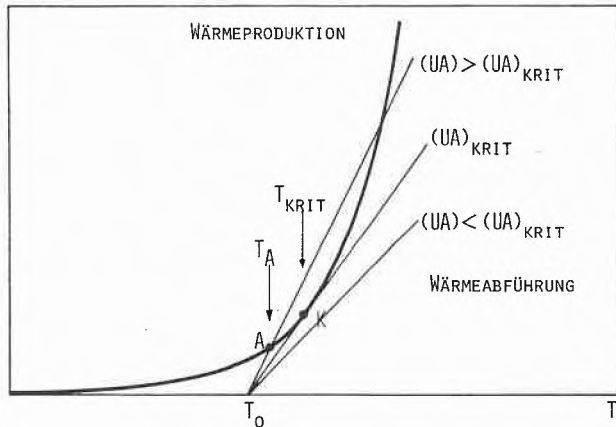


Abb. 2: Wärmebilanz eines Rührkessels. Einfluss des Wärmedurchgangparameters.

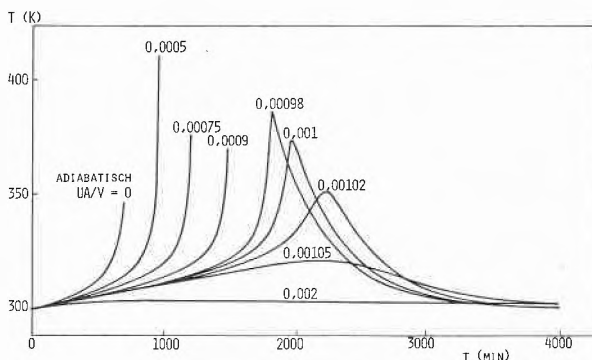


Abb. 3: Temperaturverlauf bei einer exothermen Reaktion in einem Rührkessel für verschiedene Wärmedurchgangparameter UA/V (kcal/K min m³).

Simulation mit: $k_0 = 4 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$; $E_A = 20 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H_R = 30 \text{ kcal/mol}$; $\rho c_p = 0,40 \text{ kcal/lit K}$. $T_K = 300 \text{ K}$.

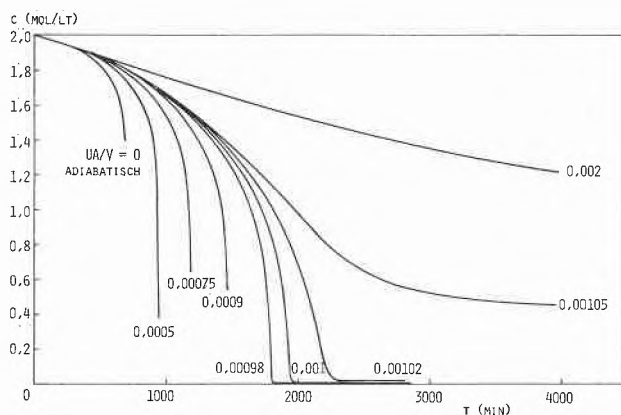


Abb. 4: Konzentrationsverlauf bei einer exothermen Reaktion in einem Rührkessel für verschiedene Wärmedurchgangparameter UA/V (kcal/K min m³).

Simulation mit: $k_0 = 4 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$; $E_A = 20 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H_R = 30 \text{ kcal/mol}$; $\rho c_p = 0,40 \text{ kcal/lit K}$. $T_K = 300 \text{ K}$.

Es stellt sich nun die Frage: Wie kann es in der Praxis zu Wärmeexplosionen kommen? Diese können beispielsweise eingeleitet werden, indem eine größere

Reaktionsmasse als Ganzes erhitzt wird, z. B. durch Kühlmediumausfall. Es kann aber auch genügen, dass das Gemisch örtlich, z. B. am Ort des Zulaufes bei Ausfall des Rührers überhitzt wird. Von dieser «Zündstelle» aus kann sich die Wärmeexplosion dann auf den gesamten Reaktorinhalt übertragen. Zur Illustration diene folgendes Beispiel:

Bei einer Nitrierung wurde die Reaktion am Freitag nach Zugabe von ca. 40 % der benötigten Mischsäure abgebrochen, unter Kühlung 4 Stunden gerührt und darauf ohne Kühlung und ohne besondere Aufsicht über das Wochenende weitergeführt. Am Sonntagabend erfolgt eine Wärmeexplosion. Wie der Temperaturschreiber zeigte, setzte nach dem Abstellen der Kühlung ein langsamer, linearer Temperaturanstieg ein, der das Reaktionsgemisch bis zum Sonntagabend auf die (vorher bekannte) «Zersetzungstemperatur» der Reaktionsmasse von 100 °C erwärmte. Kalorimetrische Untersuchungen ergaben, dass der Temperaturanstieg primär durch die eingebrachte Rührenergie verursacht wurde und nach dem Überschreiten der Sicherheitstemperatur die Wärmeexplosion einsetzte.

Analoge Umsetzungen mechanischer Energie in Wärme sind natürlich auch bei Pumpen, in Umwälzsystemen, bei Nassmahlungen, Knetern und anderen mechanisch angetriebenen Apparateilen anzutreffen.

In der Regel kann ein erwünschter Prozess nur in einem relativ eng begrenzten Temperaturbereich durchgeführt werden. Bei zu tiefen Temperaturen verläuft er zu langsam; bei zu hohen brennt er durch oder es ist mit unerwünschten Neben-, Folge- und Zersetzungsreaktionen zu rechnen. Eine potentiell gefährliche Wärmeentwicklung kann somit von erwünschten als auch noch zusätzlich von unerwünschten Reaktionen herrühren. Deshalb ist es notwendig, die Prozessparameter, die den Verlauf chemischer Reaktionen bestimmen, genau und über einen breiten Temperaturbereich zu kennen.

Wie Tabelle 2 zu entnehmen ist, können wir zwischen

Tabelle 2:

Parameter, welche den Verlauf chemischer Prozesse bestimmen

Chemische Parameter:

- Reaktions- und Zersetzungsenthalpien
- Konzentrationsfunktionen und zugehörige Aktivierungsenergien
- Spezifische Wärmen
- Wärmeleitfähigkeit
- Wärmeübergangseigenschaften der Reaktionsmasse.

Reaktorparameter:

- Wärmedurchgangskoeffizient
- Wärmeaustauschfläche/Volumen-Verhältnis.

Prozessparameter:

- Prozesstemperatur
- Kühlmediumtemperatur
- Anfangskonzentrationen
- Prozessdauer
- Prozessführung (diskontinuierlich, halbkontinuierlich, kontinuierlich).

Tabelle 3: Methoden zur Beurteilung reaktiver Systeme [2]

Methode	Sich daraus ergebende Daten	Empfindlichkeit dQ/dt [W/kg]	$(dT/dt)_{AD}$ [°C/min]
Exothermie-Tests – im offenen Gefäss – unter Druckaufbau	Sichere Arbeitstemperaturen	75	3,5
Mikrothermoanalytik	Anfangstemperaturen exothermer Signale Reaktions- und Zersetzungswärmen	5–30	0,2–1,5
Wärmestaumethoden	Anfangstemperaturen exothermer Signale	0,5	0,02
Reaktionskalorimeter	Wärmeproduktionsrate und hieraus ΔH , c_p , ΔT_{AD} , $k(T)$, Wärmeübergangseigenschaften erwünschter und unerwünschter Reaktionen, Induktionszeiten und Bedingungen der Wärmeexplosion.	0,5	0,01–0,02

chemischen Parametern, Parametern des Reaktors und Prozessbedingungen unterscheiden. Hierbei sind die chemischen Parameter gegeben, während die Parameter der Betriebsanlage sowie die Prozessbedingungen durch Optimieren dieser Grössen bezüglich Sicherheit und Wirtschaftlichkeit festzulegen sind.

2.1.1. Methoden zur Beurteilung reaktiver Systeme

Zur thermischen Beurteilung reaktiver Systeme steht eine ganze Reihe von Methoden zur Verfügung. Eine Übersicht gibt Tabelle 3.

Die Methoden reichen von den einfachen Screening-Tests bis zu den quantitativen, hochempfindlichen Messtechniken [2].

2.1.2. Schutzmassnahmen gegen Wärmeexplosionen

Für das Zustandekommen einer Wärmeexplosion sind sowohl kinetische, thermische und stofflich/chemische sowie apparative Gegebenheiten mitverantwortlich.

Ein allgemein gültiges Rezept für grösstmögliche Sicherheit kann hier nicht aufgestellt werden. Jeder Einzelprozess muss vielmehr individuell studiert und bezüglich Sicherheit optimiert werden. Geeignete Methoden zur Beurteilung des thermischen Verhaltens chemischer Reaktionen stehen heute zur Verfügung. In jedem Einzelfall muss dann bei der Risikobeurteilung sowohl die Wahrscheinlichkeit des Eintretens des unerwünschten Ereignisses als auch dessen Tragweite mit einbezogen werden. Aufgrund dieser beiden Kriterien können dann reaktionstechnisch die richtigen Massnahmen getroffen werden. Darin eingeschlossen sind:

- die Wahl eines geeigneten Reaktors
Kühlkapazität
Betriebsinhalt
Bauweise (druckfest, Entlastungsöffnungen mit Auffangbehältern).
- die Wahl zweckmässiger Regel- und Kontrolleinrichtungen.
- der Aufstellungsort
ohne Schutzwände
hinter Schutzwänden
in Bunkern (Nitroglyzerin).

- die Verfahrensweise
kontinuierlich
halbkontinuierlich
absatzweise
adiabatisch.
- sowie die Festlegung der optimalen Reaktionsbedingungen
Temperatur
Reaktionszeit
Konzentrationen
Lösungsmittel (günstiger Siedepunkt, Brennbarkeit).

2.2 Raumexplosionen

Für das Zustandekommen einer Gas- oder Staubexplosion sind drei Grundvoraussetzungen gleichzeitig zu erfüllen, nämlich das Vorhandensein von:

- Brennstoff in ausreichend feiner Verteilung;
- Luft bzw. Sauerstoff oder ein anderes Oxidationsmittel sowie
- einer Zündquelle ausreichender Energie (Initiator).

Während bei einer normalen Verbrennung Luft und Brennstoff in der Regel nicht vorgemischt werden, liegt bei einem explosiblen System Brennstoff (Gas, Dampf, Staub) und Luft oder Sauerstoff bereits als Gemisch vor. Eine Zündung solcher Gemische führt im allgemeinen nicht zu einer «ruhigen» Verbrennung, sondern zu einer sogenannten Raumexplosion, da sich der Verbrennungsvorgang von der Zündquelle aus sehr rasch auf das ganze Gemisch ausbreitet.

Für Explosionsvorgänge sind ebenfalls kinetische und Stoffparameter von Bedeutung (Tabelle 4).

Die Zündung eines Gemisches kann auf viele Arten ausgelöst werden, so z. B. durch:

- offene Flammen;
- Funken (Entladungs-, Schlag-, Reibungsfunken);
- Katalysatoren (z. B. Pt bei H_2/O_2 -Gemischen);
- Licht (Metallstäube);
- heisse Wände;
- Kompression;
- Glimmbrände (Stäube).

Während die Gefährlichkeit von explosiblen Gas/Luft-Gemischen breiten Bevölkerungskreisen bekannt ist, gilt dasselbe nicht unbedingt für Staub/Luft-Gemische.

Tabelle 4: Parameter, welche den Verlauf von Raumexplosionen bestimmen

Kinetische Parameter:

- Druckanstiegsgeschwindigkeit (Explosionsgeschwindigkeit).
- Maximaler Explosionsdruck
- Anfangsdruck
- Sauerstoffgehalt.

Gefäßparameter:

- Gefäßdimensionen [kubisches Gesetz, Verhältnis Höhe oder Länge zu Durchmesser (Rohre)].

Stoffparameter:

- Zündtemperatur
- Flammpunkt
- Explosionsgrenzen
- Minimale Zündenergie.

Zusätzliche Stoffparameter bei Stäuben:

- Korngrößenverteilung (Feinheit)
- Teilchenform, spezifische Oberfläche
- Aschen- und Feuchtigkeitsgehalt
- Flüchtige Bestandteile (Hybriden-Gemische)
- Elektrostatische Aufladbarkeit
- Glimmtemperatur.

Staub/Luft-Gemische haben denn auch schon in zahlreichen Industrieanlagen erhebliche Schäden verursacht. Vielen Leuten ist nicht bewusst, dass eine ganze Reihe von normalerweise harmlosen Stäuben in feiner Verteilung mit Luft zündfähige Gemische bilden und dann explosionsartig abbrennen können. Unter solche Stäube fallen beispielsweise organische Farbstoffe, pharmazeutische Produkte und auch Mehl und Zucker. Besonders gefährlich sind feinverteilte Metallstäube, wie z. B. Aluminium- oder Magnesiumstaub. In den letzten Jahren wurden viele Stäube, die in der Chemie verwendet werden, hinsichtlich ihres Explosionsverhaltens untersucht. Dabei ergaben sich wegen der hohen Energiedichte solcher Gemische z. T. wesentlich höhere Explosionsdrücke als bei den bekannten Gas/Luft-Gemischen [3].

Vor dem Eingehen auf die Kinetik sei die Gefährlichkeit der fahrlässigen Handhabung von Stäuben an einigen Beispielen illustriert [4].

- Beim Anschweissen einer Konsole an die Aussenwand eines Silos kam es im halbgefüllten Bunker, in welchen gleichzeitig weiteres Mehl einlief, zu einer Staubexplosion. Die eingebauten Explosionsklappen – in den Raum wirkend – sprachen zwar an und verhinderten grösseren Sachschaden. Die auftretende Stichflamme schlug jedoch in das austretende Mehl, so dass durch die falsche Anordnung der Explosionsklappen 7 Personen, 3 davon schwerste Verbrennungen davontrugen.
- Um einen Brand in einem Sägespäne-Silo zu löschen, wurde mittels eines Feuerwehrschauches Wasser durch die offene Explosionsklappe gespritzt. Dabei kam es zu einer Explosion, durch die ein Arbeiter verletzt wurde.
- Torfmull wurde zu feinem Pulver vermahlen. Im Elevator erfolgte eine Staubexplosion, die den ganzen Elevator zerstörte. Der Explosionsdruck hob das

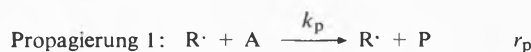
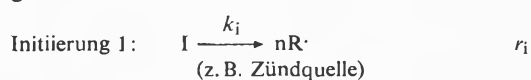
Dach des Gebäudes ab. Innerhalb weniger Sekunden stand das ganze Gebäude in Flammen.

- In einem Elevator für Zucker erfolgte eine Explosion. Diese schlug über die Austragsleitung in die Schlauchfilteranlage und löste dort eine zweite Staubexplosion aus. Von den Stichflammen und den herabfallenden Trümmern wurden 23 Arbeiter verletzt; 2 davon starben; der Sachschaden war erheblich.
- Beim Einfüllen eines chemischen Grundstoffes in Pulverform in den Aufgabetrichter einer waagrechten Förderschnecke ereignete sich in der schnelllaufenden senkrechten Förderschnecke zum Mischer eine Staubexplosion, deren Druck die Schnecke völlig zerriss. Das ausgeblasene Material gab Anlass zu einer Sekundärexplosion im Raum.

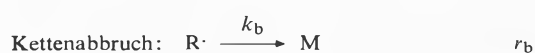
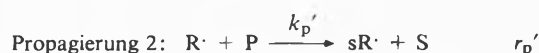
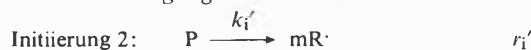
Diese Beispiele sprechen für sich und könnten noch beliebig vermehrt werden.

2.2.1. Chemismus und Kinetik von Raumexplosionen

Bei den Explosionen von Brenngasen handelt es sich um Radikalkettenreaktionen. Die Anhäufung der Radikale infolge Kettenverzweigung ist für den explosionsartigen Verlauf verantwortlich. Vereinfacht kann der Mechanismus durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



Kettenverzweigung



Mit den zulässigen Vereinfachungen ergibt sich aus obigem Schema folgender Ausdruck für die Propagierungsgeschwindigkeit:

$$r_p = - \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_p m k_i' [P][A]}{k_b - (s-1) k_p' [P]} \quad (7)$$

In dieser Gleichung steht im Nenner eine Differenz, d. h. von k_b kommt der Term $(s-1)k_p'[P]$ für die zweite Propagierung (Verzweigung) in Abzug. Dies wirkt sich mit steigender Bildung an Zwischenprodukt P in einer progressiven Erhöhung der Geschwindigkeit aus. Für quadratischen Kettenabbruch wird der Ausdruck etwas komplexer. Dessen ungeachtet ist aber der qualitative Befund von Bedeutung, dass mit zunehmender Bildung des Zwischenproduktes P bzw. mit zunehmender Kettenverzweigung der Nenner gegen Null gehen kann. Damit wird die Propagierungsgeschwindigkeit unendlich gross. Es ist dies das Charakteristikum für eine Radikalkettenentflammung. Mit dem Phänomen der Kettenverzweigung lassen sich auch die Explosionsgrenzen plausibel erklären und bei bekannten Parametern sogar vorausberechnen [5].

2.2.2. Explosionskennzahlen

Die für die Praxis wichtigen Explosionskennzahlen von Stäuben und Brenngasen werden heute in 1-m³-Behältern gemessen. Da solche Versuche recht aufwendig sind, besteht die Tendenz, kleinere kugelförmige Explosionskammern zu verwenden (20–30 l), deren Daten sich über ein Korrelationsdiagramm zuverlässig auf grössere Apparate übertragen lassen [3].

Phänomenologisch lässt sich der Explosionsverlauf eines zündbaren Gemisches in einer Messkammer wie folgt beschreiben:

Nach der Zündung erfolgt zunächst nur ein langsamer Druckanstieg. Danach geht der Druckanstieg in einen steilen Ast über, um schliesslich einen maximalen Überdruck von 7 bis 12 bar (je nach Gemisch) zu erreichen. Infolge Abkühlung schliesst sich eine langsame Drucksenkung an (Abb. 5).

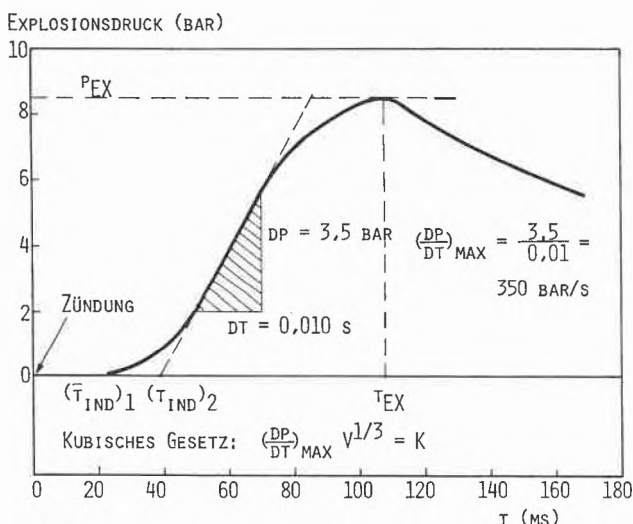


Abb. 5: Zeitlicher Explosionsdruckverlauf einer nicht-entlasteten Brennstoff/Luft-Explosion (schematisch).

Untersucht man das Explosionsverhalten zündbarer Gemische über einen breiten Konzentrationsbereich, so lassen sich die maximalen, das Explosionsverhalten eines Brennstoffes charakterisierenden Kennzahlen bestimmen (Abb. 6). Es sind dies:

- der maximale Explosionsdruck;
- der maximale zeitliche Druckanstieg;
- die minimale Mindestzündenergie;
- die untere und obere Explosionsgrenze (Zündgrenze).

Die Maximalwerte der Explosion treten im Bereich der stöchiometrischen Gemischkonzentrationen auf. Unterhalb der unteren Explosionsgrenze ist das Gemisch zu «mager», oberhalb der oberen zu «fett». Für beide Gebiete kann eine Explosion ausgeschlossen werden. Für Brenngasgemische gilt die von Le Chatelier aufgestellte Gesetzmässigkeit:

$$Ex = \frac{\sum p_i}{\sum [p_i/(Ex)_i]} [\text{Vol.-%}] \quad (8)$$

Ex entspricht hierbei sowohl der unteren als auch der oberen Explosionsgrenze des Brennstoffgemisches. Wird das Volumen des explosiblen Gemisches unter Beibehalten der Zündbedingungen verändert, so bleibt der maximale Explosionsdruck konstant, nicht aber die maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit $(dp/dt)_{max}$. Für diese Grösse gilt das sogenannte kubische Gesetz:

$$(dp/dt)_{max} V^{1/3} = K \quad [\text{bar m/s}] \quad (9)$$

K stellt hierbei eine stoffspezifische Konstante dar. Das Gesetz hat grosse praktische Bedeutung für die Dimensionierung von Druckentlastungseinrichtungen [3]. Normale Verbrennungsgeschwindigkeiten (Explosionsgeschwindigkeiten) von Brenngasen und Stäuben liegen zwischen einigen dm/s und einigen m/s (Abb. 8). Brenngas/Luft-Gemische brennen ca. 10 mal langsamer ab als Brenngas/Sauerstoff-Gemische. Steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bei Explosionen so stark an, dass Druckwellen (Stosswellen) entstehen, so kann eine Kopplung zwischen Stosswelle und chemischer Reaktion auftreten; die Explosion wird zur Detonation. Da diese Druckwellen mit Überschallgeschwindigkeit fortschreiten, ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme (oder die Reaktionsgeschwindigkeit) bei Detonationen – im Gegensatz zu Explosionen – grösser als die Schallgeschwindigkeit. Wie Abb. 7 veranschaulicht, kann dieses Phänomen vor allem in Rohrrecken beobachtet werden. In diesen wird der Explosionsablauf nur in geringem Masse von der normalen Verbrennungsgeschwindigkeit bestimmt. Verdrängungseffekte und damit verbundene Turbulenzänderungen des Gemisches vor der Flammenfront haben vielmehr einen sehr viel stärkeren Einfluss. So können bei kräftiger Initiierung Explosionen leicht in Detonationen oder Quasi-Detonationen umschlagen, wobei enge Rohrquerschnitte die Ausbildung von Detonationen begünstigen [3].

2.2.3. Beeinflussung der Explosionsgrenzen

An einigen Beispielen soll der Zusammenhang zwischen Explosionsgrenzen, Sauerstoffgehalt des Gases und Druck aufgezeigt werden; tendenzmässig gelten diese Gesetzmässigkeiten auch für Stäube. Erhöhen des

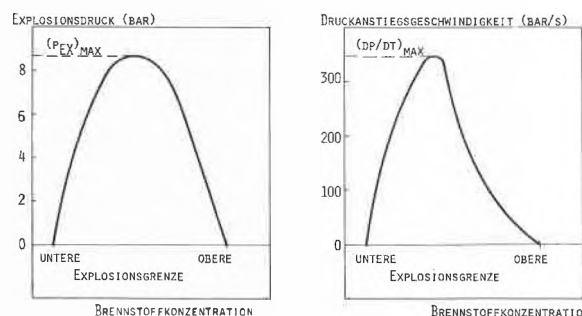


Abb. 6: Abhängigkeit der Explosionskennzahlen von der Brennstoffkonzentration (schematisch).

Sauerstoffgehaltes weitet die obere Explosionsgrenze aus und erhöht die Explosionsheftigkeit (Abb. 8). Andererseits gelingt es durch Zumischen einer genügenden Menge Inertgas, zu unbrennbaren Gemischen zu kommen. Mit Halonen (CCl_3F , CCl_2F_2 , CHCl_2F) genügt ein Zusatz von 12 bis 16 % für die Inertisierung. Im Falle von Kohlendioxid und Stickstoff müssen 30–40 % zugemischt werden. Die unterschiedliche Effizienz der Inertisierungstoffe steht in direktem Zusammenhang mit der unterschiedlichen Wärmekapazität dieser Stoffe (Abb. 9).

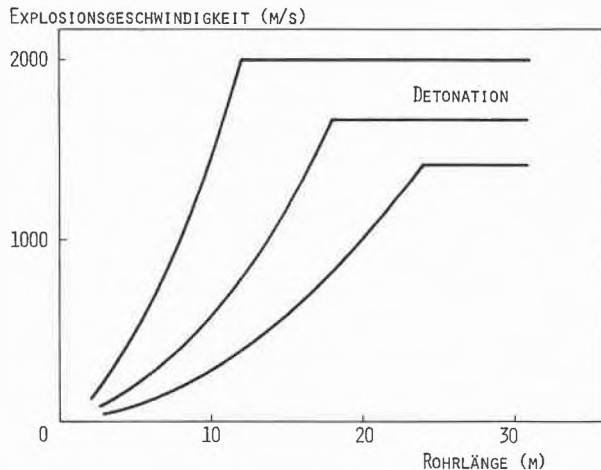


Abb. 7: Verbrennungsablauf von turbulenten Gas/Luft-Gemischen in einseitig geschlossenen Rohren (schematisch).

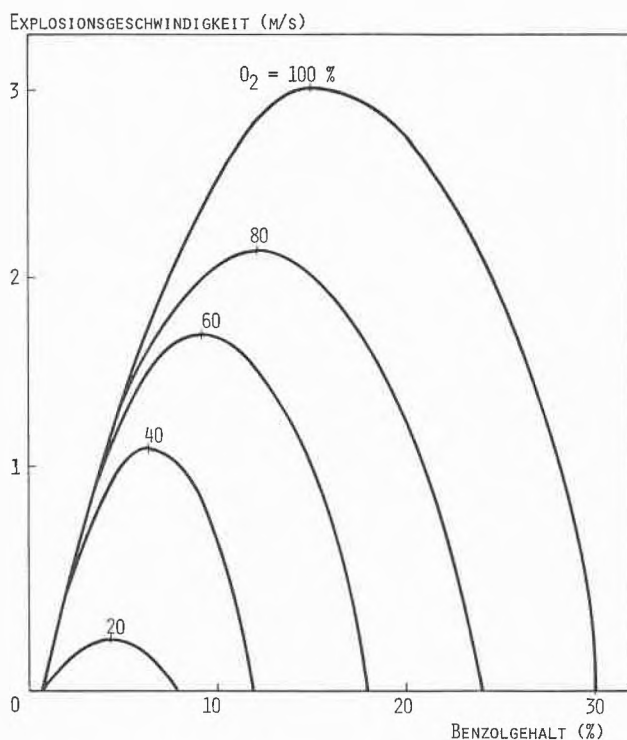


Abb. 8: Explosionsgeschwindigkeit von Benzol/Sauerstoff-Gemischen, denen verschiedene Mengen Stickstoff zugesetzt wurden [7].

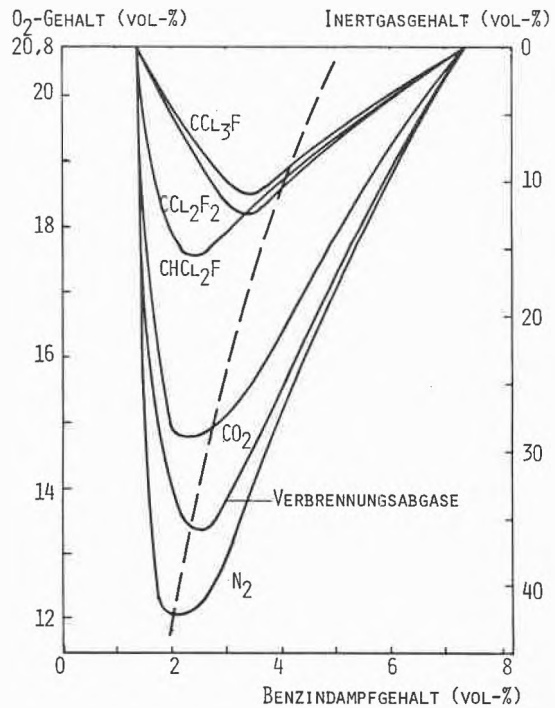


Abb. 9: Explosionsgrenzen von Benzindampf, inertisiert durch verschiedene nicht-brennbare Gase [6].

Eine Erhöhung des Gesamtdruckes wirkt sich analog wie eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes aus, indem sich die obere Explosionsgrenze nach höheren Brennstoffkonzentrationen ausweitet und die Explosionsheftigkeit zunimmt.

2.2.4. Zusätzliche Parameter bei Staubexplosionen

Der Ablauf einer Staubexplosion erfolgt ähnlich wie derjenige von Gas/Luft-Gemischen. Die Auswirkungen können insofern verheerender sein, weil im Falle von Staubexplosionen ein grosser Teil an unverbranntem Gemisch vor der Flammenfront her in die Atmosphäre der Umgebung ausgestossen wird und dann die primäre Explosionsflamme dieses Staub/Luft-Gemisches sekundär zündet. Staubablagerungen sind eine besondere Gefahrenquelle, weil ein Glimmbrand bei unsachgemäsem Löschen durch Aufwirbelung des Staubes unmittelbar in eine Staubexplosion übergehen kann. Bei Staub/Luft-Gemischen wirkt sich ein hohes Verhältnis von freier Oberfläche zur Masse stark beschleunigend auf den Verbrennungsvorgang aus, der sich nach der Zündung durch Übertragung der freiwerdenden Energie schnell fortpflanzen kann, wobei die Strahlung häufig einen wesentlichen Anteil des Energietransportes übernimmt; dies gilt vor allem bei Metallstäuben. Sofern Stäube unter Wärmeeinfluss verschwelen können, besteht zusätzliche Explosionsgefahr durch die der Luft zugemischten Schwelgase.

Für eine umfassende Beurteilung der Explosionsgefährlichkeit von Stäuben müssen neben den für Brenngase wichtigen Kennzahlen noch zusätzliche Eigenschaften in Betracht gezogen werden:

1. Korngrößenverteilung

Feinteilige Stäube sind wegen der leichteren Zündbarkeit und schnelleren Verbrennung (= stärkere Explosionswirkung) gefährlicher als gröbere (bessere Wirbelfähigkeit, bessere Schwebefähigkeit, verzögerte Sedimentation). Infolge Abrieb können aber auch bewegte Grobstäube explosible Gemische bilden (Wirbelschichttrockner).

2. Teilchenform und spezifische Oberfläche:

Blättchen- oder faserförmige, sehr unregelmässig geformte, poröse und hohle Teilchen sind gefährlicher als kugelförmige (Oberfläche/Volumen-Verhältnis).

3. Chemische Zusammensetzung, Aschen- und Feuchtigkeitsgehalt:

Hoher Gehalt an Halogen oder anderer nicht oxidierbarer Atome oder Atomgruppen im Molekül weist auf erschwerte Brennbarkeit hin. Der Sauerstoffgehalt im Molekül ist allein nicht entscheidend, da der Sauerstoff z.B. in Nitrogruppen für die Oxidation disponibel ist (Sprengstoff). Inerte Bestandteile (Oxide, Asche, Wasser) «verdünnen» ein reaktionsfähiges Gemisch und verbrauchen einen Teil der zur Reaktionsfortpflanzung notwendigen Energie. Grössere Feuchtigkeitsmengen verringern die Wirbelfähigkeit.

4. Flüchtige Bestandteile:

Die Gefährlichkeit eines Staubes nimmt mit steigendem Gehalt an ausdampfenden Anteilen zu. Beispiele sind Kohlestaub und lösungsmittelhaltige, organische Feststoffe. Solche «hybriden» Gemische stellen ein stark erhöhtes Explosionsrisiko in Fabrikationsanlagen dar (Abb. 10).

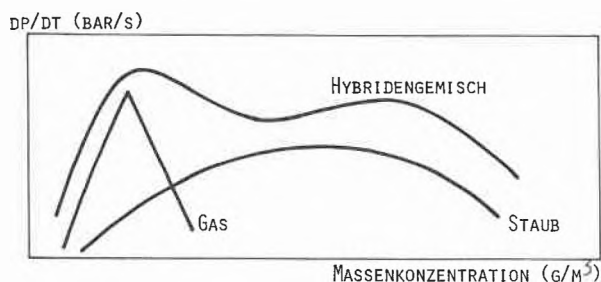


Abb. 10: Explosionsheftigkeit eines Gas/Luft-, Staub/Luft- und Hybriden/Luft-Gemisches in Abhängigkeit der Massenkonzentration (schematisch).

5. Elektrostatische Aufladbarkeit:

Staub/Luft-Gemische können sich durch elektrostatische Entladungsfunken aus einer Staubwolke heraus entzünden. Dies ist vor allem bei Förderanlagen und in Wirbelschichttrocknern möglich. Die Aufladbarkeit hängt von der Korngrösse, dem Feuchtigkeitsgehalt, der Art des Staubes und der Art des in reibende Berührung kommenden Wandmaterials ab. Sie gibt jedoch keinen Aufschluss über die Zündmöglichkeit durch Entladungsfunken aus isoliert angeordneten Leitern, die in Berührung mit dem Staub aufgeladen werden. Die Mindestzündenergie von Stäuben ist

durchschnittlich 1–2 Zehnerpotenzen höher als bei Brenngasen.

2.2.5. Schutzmassnahmen für Brenngase und brennbare Stäube

Als Schutzmassnahmen zur Verhinderung und Unterdrückung von Raumexplosionen bieten sich eine ganze Reihe von Möglichkeiten an; die wichtigsten seien nachfolgend summarisch erwähnt.

1. Arbeiten ausserhalb der Explosionsgrenzen, insbesondere unterhalb der unteren Explosionsgrenze:

Dies ist verwirklicht bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase, wie z.B. o-Xylol → PSA, Benzol oder C₄-Kohlenwasserstoffe → MSA. Bei Staub/Luft-Gemischen kann dies nicht unbedingt gewährleistet werden, ist es doch oft nicht möglich, von vornherein den Staubanteil im Gemisch festzulegen, da dies weitgehend von der Durchwirbelung abhängt.

2. Inertisierung durch Schutzgas:

Durch Inertgas werden die Explosionsgrenzen eingengt bzw. die Explosionsheftigkeit gemindert. Eine vollständige Inertisierung mit Stickstoff oder Kohlendioxid wird erreicht, wenn der Sauerstoffanteil im Gemisch weniger als 10% beträgt (Ausnahmen sind Leichtmetallstäube und Wasserstoff etc.). Vor allem bei Stäuben drängt sich eine Inertisierung mit Schutzgasen auf. Diese Methode hat aber wirtschaftliche Grenzen, da bei Grossanlagen der Verbrauch an Inertgas sehr kostenintensiv sein kann.

3. Vermeidung von Zündquellen:

Der Ausschluss von Zündquellen ist keine allein ausreichende, wenn auch eine zusätzliche und zweckmässige Sicherheitsmassnahme. Bei dieser Methode ist zu bedenken, dass Zündquellen nicht immer ausgeschlossen werden können. So sind beispielsweise alle Anlagen wie Mühlen u.a.m., in denen sich Metallteile gegenseitig berühren, immer als mögliche Zündquellen zu betrachten.

4. Druckfeste Bauweise:

Durch «explosionsdruckfeste» Bauweise wird sichergestellt, dass im Störfall die Beschäftigten und die Umgebung ausreichend geschützt werden. Dies kann einerseits so geschehen, dass Bauteile, in denen die Explosion stattfinden kann, unter Explosionsdruck zwar plastisch verformt werden, jedoch nicht aufreissen. Soll der Apparateteil nach der Explosion wieder verwendet werden, so muss er «druckstossfest» gebaut sein, d.h. es darf durch die Explosionswirkung nur eine vorübergehende elastische Verformung eintreten.

5. Explosionsunterdrückung und Druckentlastung:

Heute ist es möglich, Staubexplosionen und neuerdings auch Brenngasexplosionen zu unterdrücken, bevor ihre Druckentwicklung zu einer Zerstörung der Anlage führt. Dies geschieht wie folgt: Unmittelbar nach der Zündung, d.h. solange die Druckanstiegsgeschwindigkeit noch gering ist, wird die anlaufende Explosion durch ein sehr empfindliches Detektorsystem erfasst und

über ein Relais die Löschmittelzufuhr ausgelöst. Natürlich kann das Detektorsystem auch gekoppelt werden mit Öffnen von Druckentlastungseinrichtungen, Inertisieren benachbarter Bereiche, Schliessen von Schnellschluss-Schiebern und -Ventilen u. a. m.

Diese Explosionsunterdrückungsmassnahmen haben sich in der Praxis bestens bewährt. Voraussetzung für deren Wirksamkeit ist eine nicht zu hohe Druckanstiegsgeschwindigkeit sowie ein geschlossenes Apparatesystem (Rohrleitungen, Behälter, Mühlen usw.). Druckentlastungsöffnungen dürfen nicht in den Arbeitsraum münden, sondern müssen ins Freie führen.

3. Folgerungen

Wie gezeigt wurde, ist heute die Sicherheitstechnik soweit fortgeschritten, dass wir durchaus in der Lage sind, uns vor Explosionsunfällen zu schützen. Die globale Sicherheit bei den vielfältigen Arbeitsgängen in der chemischen Industrie wird aber nicht nur durch die installierten Sicherheitseinrichtungen bestimmt, sondern ebenso sehr durch die Qualifikation des Personals. Aus dem Unfallgeschehen ist denn auch bekannt, dass beim heutigen Stand der Technik das Verhalten der Menschen eine bedeutende Rolle spielt und die Erfahrung vieler Firmen zeigt, dass die Förderung von Sicherheit und Schadenverhütung erfolgreicher ist, wenn parallel zu technischen Verbesserungen eine permanente Schulung und Motivierung der Mitarbeiter einhergeht.

Auch wenn in Richtung Sicherheit inskünftig noch stark vermehrte Anstrengungen unternommen werden müssen, so ist gleichwohl noch mit Restrisiken zu rech-

nen. Es ist zu bedenken, dass für jeden Anlageteil und auch für das Bedienungspersonal stets eine endliche, wenn auch noch so geringe Wahrscheinlichkeit der Störung, des Ausfalls einer Einrichtung sowie des Fehlverhaltens besteht. Häufen sich diese Störungen zufällig, so erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass ein unerwünschtes Ereignis oder ein Schaden eintritt. Dieses Restrisiko ist nicht nur für industrielle Prozesse typisch. Wie eingangs gezeigt wurde, sind alle Tätigkeiten, auch die im privaten Bereich, risikobehaftet. Wir können das Risiko nicht total eliminieren, sondern nur auf ein für Personal und Umwelt akzeptables Mass absenken.

Abstract

The nature and kinetics of run away reactions and fuel/air-mixture explosions are discussed. Furthermore safety aspects and protection methods are considered.

Literatur

- 1 T. A. Kletz: Hazard Analysis—A Quantitative Approach to Safety, in "Process Safety, Theory and Practice". Education Course at the Teeside Polytechnic (1975).
- 2 F. Brogli und K. Eigenmann: Colloque sur la Sécurité dans l'Industrie Chimique, Mulhouse, 55 (1978).
- 3 W. Bartknecht: Explosionen, Ablauf und Schutzmassnahmen. Springer-Verlag, Berlin (1978).
- 4 G. Kühnen: Druckentlastung von Staubexplosionen. VDI-Kolloquium, Düsseldorf, 10 (1975).
- 5 N. N. Semjonow: Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit. Akademie-Verlag, Berlin, 380 (1961).
- 6 H. F. Coward und G. W. Jones: Limits of Flammability of Gases and Vapors. Bulletin 503, Bureau of Mines (1952).
- 7 H. Freytag: Handbuch der Raumexplosionen. Verlag Chemie, Weinheim (1965).

Einsteinfeier an der ETH Zürich

Über neunhundert Gäste aus dem In- und Ausland nahmen am 24. Februar im ETH-Hauptgebäude an der Feier zum hundersten Geburtstag von *Albert Einstein* teil, die die Physikalische und die Naturforschende Gesellschaft Zürich, Universität und ETH gemeinsam veranstalteten. Der «Zürcher» *Albert Einstein* wurde durch Vorträge zu seinem Leben, seinem Werk als Wissenschaftler und als grosser Denker gewürdigt.

Res Jost, Professor für theoretische Physik an der ETH, schilderte, warum die Schweiz und Zürich wenig Grund haben, *Einstein* als «ihren» Bürger zu feiern. «Sie gehen nun zum schönsten Stück Erde, das ich kenne. Ich habe dieses Land im gleichen Mass gern, als es mich nicht gern hat», hat *Einstein* 1952 seinem Arzt in den USA gesagt, der in die Schweiz übersiedelte.

Albert Einstein wurde am 14. März 1879 in Ulm geboren. Als 16-jähriger kam er 1895 in die Schweiz und musste vorerst in Aarau an der Kantonsschule die Matura bestehen. Im Herbst 1896 begann er das Fachlehrer-Studium an der ETH. Am Polytechnicum fühlte sich *Einstein* nur beschränkt wohl, empfand die Mathematik anfänglich als nutzlos, unterschied aber in der Physik bereits das Grundlegende sicher vom Rest der mehr oder weniger entbehrlichen Gelehrsamkeit. Anstatt Vorlesungen und Praktika zu besuchen, studierte er für sich die klassischen und modernen

Physikarbeiten und diskutierte oft mit Freunden darüber. «Am Polytechnicum liess man den studierenden *Einstein* wenigstens gewähren und diplomieren ... Das ist wenigstens etwas. Man hätte *Einstein* auch eliminieren können. Ich bin überzeugt, dass das sein geistiger Tod gewesen wäre ... Wenn man ein werdendes Genie zertritt, dann kann man es in Ruhe tun: niemand ahnt, welche Wunder es uns gebracht hätte.» schloss *Jost*.

Einstein erwarb 1900 sein Diplom an der ETH und kaufte sich als Bürger von Zürich ein. Als einziger seines Studienjahrganges erhielt er keine Assistentenstelle, und er schlug sich mit Privatstunden durch. 1905 publizierte der 26-jährige *Einstein* aus dem Amt für geistiges Eigentum in Bern, wo er seit zweieinhalb Jahren als Beamter III. Klasse arbeitete, im Band 17 der *Annalen der Physik* drei Arbeiten, «... die auf drei völlig verschiedenen Gebieten der Physik Epoche machten.» In der ersten Arbeit «... hat *Einstein* den ersten, entscheidenden Schritt zur Entdeckung eines neuen Elementarteilchens, des späteren Photons gemacht». Es war die erste Anwendung der Quantentheorie, die *Max Planck* 1900 begründet hatte. In der zweiten Arbeit die in die physikalischen Auseinandersetzungen über den Molekülbegriff dieser Jahre eingreift, «... hat *Einstein* im eigentlichen Sinn die Moleküle sichtbar gemacht, indem er sichtbare Körper als Moleküle

auffasst». Er erklärt damit die zitternde Brownsche Bewegung von kleinen, unbelebten Teilchen in Flüssigkeiten. Sie entsteht durch ständige Zusammenstösse mit den Flüssigkeitsmolekülen. Die dritte Arbeit begründet die spezielle Relativitätstheorie und trägt den Titel «Zur Elektrodynamik bewegter Körper». Sie veränderte die Auffassungen von Raum und Zeit grundlegend. Er forderte, «... dass sich das Licht im leeren Raume stets mit einer bestimmten, vom Bewegungszustand des emittierenden Körpers unabhängigen Geschwindigkeit V fortpflanze. Die Einführung eines 'Lichtäthers' wird sich ... als überflüssig erweisen». Die Gleichzeitigkeit wurde zu einem relativen Begriff, der durch relativ zueinander bewegte Beobachter verschieden gehandhabt wird. Der zweite, elektrodynamische Teil endet mit der sogenannten Geschwindigkeitsabhängigkeit der Masse.

Das Genie Einsteins wurde in der Schweiz immer noch nicht erkannt. Erst auf Betreiben der deutschen Physiker *Max Planck* und *Walther Nernst* erhielt er 1909 die ausserordentliche Professur für theoretische Physik an der Universität Zürich.

1911 verbrachte er ein Semester an der Deutschen Universität in Prag und kehrte 1912 an die ETH Zürich zurück. 1913 erhielt er in Berlin an der Preussischen Akademie eine Forschungsprofessur. Als er dort 1933 von den Nazis bedroht und bestohlen wurde, hat sich sein Heimatland kaum für seinen berühmten Mitbürger angestrengt. «Opportunismus war damals zumeist unsere Landesfarbe» zog Prof. Jost Bilanz. Nach der Emigration in die USA arbeitete Einstein an der Princeton University, New York.

Beobachtungen und Experimente bestätigen die Theorien

Mit der allgemeinen Relativitätstheorie, die Albert Einstein im Anschluss an die drei Arbeiten von 1905 während zehn Jahren intensiven Suchens aufstellte, beeinflusste er die gesamte Physik von den Elementarteilchen bis zum Universum. Seit 1916 wird das ausschliesslich theoretisch erarbeitete Meisterwerk immer wieder experimentell bestätigt.

Prof. Norbert Straumann, theoretischer Physiker an der Universität Zürich, zeigte, wie in der Astrophysik mit neuesten Untersuchungen relativistische Resultate gewonnen werden, die zum Teil auf Bruchteile eines Prozentes genau mit den Voraussagen von Einstein übereinstimmen; sei das die Ablenkung von Radiowellen eines Quasars am Sonnenrand, oder die Laufzeitverzögerung von Radarechos durch das Schwerefeld der Sonne. Kürzlich konnte zudem Taylor mit astrophysikalischen Beobachtungen indirekt die Existenz von Gravitationswellen nachweisen, die Einstein postuliert hatte.

Prof. Jean-Pierre Blaser, Direktor des Schweizerischen Instituts für Nuklearforschung (SIN), beschrieb Versuche mit Elementarteilchen, die mit den heutigen Beschleunigern Lichtgeschwindigkeit erreichen und in diesen Bereichen auch die von Einstein postulierten «unglaublichen» Veränderungen zeigen. Das Zwillingsparadox, das in der dritten Arbeit von 1905 enthalten ist, lässt sich mit Müonen nachweisen. Eines der Elementarteilchen ruht, das andere kreist mit annähernd Lichtgeschwindigkeit im Beschleuniger. Die ruhenden Müonen «sterben» um den von der Relativitätstheorie geforderten Betrag rascher als die bewegten, für die die Zeit langsamer verstreicht.

Prof. Valentin Bargmann hatte in Princeton als Assistent mit Einstein zusammengearbeitet. Er erlebte Einstein als bescheidenen, äusserst menschlichen Forscher, der sich nicht scheute, auch ungewöhnliche Ideen zu prüfen, dabei häufig nichts, aber manchmal auch höchst erstaunliche Resultate fand.

Friedrich Dürrenmatt setzte sich mit dem Denker Albert Einstein auseinander. Mit gekannten Vergleichen zum Schachspiel suchte er Einsteins Gedankenwelt auf verschiedenen Ebenen zu ergründen: vom Bauern, der nicht weiss, wie ihm in der Schachschlacht geschieht bis zum bestimmenden Gott, der über dem in sich logischen, aber willkürlich logischen Spiel steht.

Der Eindruck, dass mit der Tagung eine der grössten Persönlichkeiten der abendländischen Geistesgeschichte geehrt wurde, vertieft sich in der Einstein-Ausstellung im Kuppelraum der ETH. Sie ist bis zum 24. März und vom 18.–28. April 1979 geöffnet.

DM

Wasserentölung

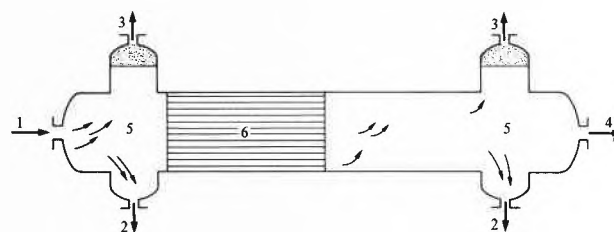
Durch Katastrophenmeldungen wird man daran erinnert, dass Öl und öltartige Substanzen bedeutende Verschmutzungsfaktoren für das Wasser in der Industrie, im Haushalt und in der Natur sind. Bekanntlich stossen sich Öl und Wasser gegenseitig ab. Da das spezifische Gewicht von Öl kleiner ist als das von Wasser, ist zu erwarten, dass sich die beiden Komponenten durch die Schwerkraft, d.h. Flotation leicht voneinander trennen lassen.

Die Praxis zeigt, dass durch das Koaleszenzverfahren («Zusammenwachsverfahren») die Zeit, die für die Trennung mit Schwerkraft benötigt wird, bis zu etwa zwölf mal verkürzt werden kann. Sulzer, Winterthur, vertreibt nun als Lizenznehmer der japanischen Firma Mitsubishi Wasserentölungsanlagen nach dem Prinzip der Koaleszenz.

Die Koaleszenzanlage trennt Öl und Wasser durch Vereinigen kleiner Ölteilchen zu grösseren mit höherem Auftrieb. Im Vergleich mit den üblichen Verfahren, in denen Ölteilchen bis 60 μm Durchmesser behandelt werden können, reicht die Arbeitsfähigkeit der Koaleszenzanlage mit Öl-Wasser-Gemischen für Teilchendurchmesser bis zu 10 μm . Die Anlage besteht aus einer Vortrennstufe (1. Abscheidekammer), einer Koaleszenzkammer und einer Nachtrennstufe (2. Abscheidekammer). In der Vortrennstufe werden die grossen Ölteilchen aus dem Wasser entfernt. In der Koaleszenzstufe sind sogenannte Koaleszenzrohre so ausgelegt, dass sich die kleinen nur langsam abscheidbaren Ölteilchen vereinigen. Die grossen Ölteilchen steigen rasch in der Nachtrennstufe zur Wasseroberfläche auf und werden im Ölsammeldom entnommen.

Die Koaleszenzanlagen haben ausserdem folgende Vorteile:

- Maximaler Restölgehalt: 10 mg/l
- Standardeinheiten für Durchsätze von 30–150 m³/h
- Keine Chemikalien notwendig
- Nahezu kein Energieverbrauch
- Kleiner Platzbedarf
- Explosionssicher
- Leicht voll automatisierbar
- Minimale Wartung
- Mit anderen Verfahrensstufen kombinierbar



Schema einer Koaleszenzanlage:

- 1 Zufluss des Öl-Wasser-Gemisches
- 2 Schlamm
- 3 Öl
- 4 Abfluss
- 5 1. Abscheidekammer
- 6 Koaleszenzkammer
- 7 2. Abscheidekammer

Der Koaleszer wird eingesetzt auf Off-shore-Bohrplattformen, in Raffinerien, Hafenanlagen, Automobilfabriken, Gummifabriken, Werften, Eisenbahnen, zur Bekämpfung der Meeresverschmutzung usw.

Die Geschichte der künstlichen Diamanten

Wie menschliche Anstrengungen, Beharrlichkeit und wissenschaftlicher Fortschritt einen der ältesten Träume wahrgemacht haben und wie dadurch die Menge, aber auch die Qualität der industriell verwendeten Diamanten gesteigert wurde.

Diamanten selbst herstellen zu können: dieser vermessene Tagtraum verfolgte die Menschen seit den Anfängen der Chemie. Der ursprünglichen simplen Sehnsucht nach Reichtum machte bald das Bestreben Platz, die ausgezeichneten Materialeigenschaften dieses Edelsteins industriell nutzbar zu machen. Und schon bald schlich sich der Gedanke ein, die Natur zu «verbessern», indem man einen künstlichen Diamanten zu schaffen trachtete, der sich als Werkzeug noch besser eignen sollte als sein natürliches Vorbild.

Durch die Anwendung von ungeheurer Hitze und riesigen Drücken auf kohlestoffhaltige Materialien hoffte man, die Bedingungen nachzuahmen, unter denen Diamanten im Erdinneren entstanden sein mussten. Erstmals Aufschluss über die Zusammensetzung von Diamant gab der französische Gelehrte Lavoisier im Jahre 1770 mit dem Nachweis, dass das einzigartige Material nichts anderes als eine besondere Form von Kohlenstoff ist. Im Laufe des folgenden Jahrhunderts behaupteten – voreilige – Experimentatoren immer wieder, das Geheimnis des Diamantenmachens gelüftet zu haben. Die Nuss war indessen viel härter zu knacken.

Fortschritte in der Superdruck/Hochtemperatur-Technik zeichneten sich erst 1941 ab. Damals gelang es Dr. Percy Bridgman von der Harvard-Universität mit der Unterstützung einer Industriegruppe, Graphit – ebenfalls eine Form von Kohlenstoff – unter einem Druck von rund dreissigtausend Bar auf über 1600 Grad Celsius aufzuheizen. Zwar entstanden dabei noch keine Diamanten, die neue Technik gab aber wichtige Aufschlüsse über das Verhalten von Kohlenstoff unter den angewandten extremen Bedingungen.

Das weltweite Interesse der Industrie an einer stabilen und sicheren Diamantenversorgung brachte 1950 eine stürmische Entwicklung in Gang. In einem gezielten Programm schufen Wissenschaftler am Forschungs- und Entwicklungszentrum der amerikanischen Firma General Electric in Schenectady, New York, eine Maschine, in der fast siebzigtausendfacher Atmosphärendruck und 1650 Grad Celsius erreicht werden konnten. Ferner wurden die chemischen Prozesse ergründet, welche die Umwandlung von gewöhnlichem Kohlenstoff in Diamant unterstützen sollten.

Prompt stellte sich der Erfolg 1954 ein. Diamanten entstanden im Labor! Die ersten winzigen Proben wurden intensiv geprüft: Die Labormuster ritzten in der Tat Glas. Ihre sichtbaren Eigenschaften – Oberflächen mit Dreieckstrukturen – stimmten mit denen von natürlichen Diamanten überein. Die Teststeine konnten in Säuren nicht aufgelöst werden. Untersuchungen mit der Streuung von Röntgenstrahlen bestätigten die kühne Hoffnung: Die ersten Diamanten aus Menschenhand waren geschaffen worden – nicht irgendein Ersatzprodukt, sondern, physikalisch gesehen, echter Diamant.

Nachdem der Bann gebrochen war, gelang es in weiteren Anstrengungen, ab 1957 künstliche Diamanten in kommerziellem Massstab einzuführen. Von Anfang an bewies das neue Produkt sogar seine Überlegenheit über natürliche Diamanten und andere Schleifmittel bei den meisten industriellen Anwendungen. Dank der Weiterentwicklung der Superdrucktechnologie und von fortgeschrittenen Maschinen ist die Produktion von synthetischem Diamant als Schleifmittel längst wirtschaftlich. General Electric bietet heute über hundert Arten und Grössen von Industriediamanten auf dem Markt an. Hauptanwendungen sind Sägen, Polier-, Schleif-, Drahtzieh- und Bearbeitungsmaschinen für extrem harte Materialien. Unter den typischen Endprodukten finden sich u.a. Motoren, Drähte, Schiffe, Flugzeuge, Automobile, Zahnarzt- und andere Werkzeuge, Brillengläser und Weltraumkapseln.

Neben der kommerziellen Verwertung wurden die grundlegen-

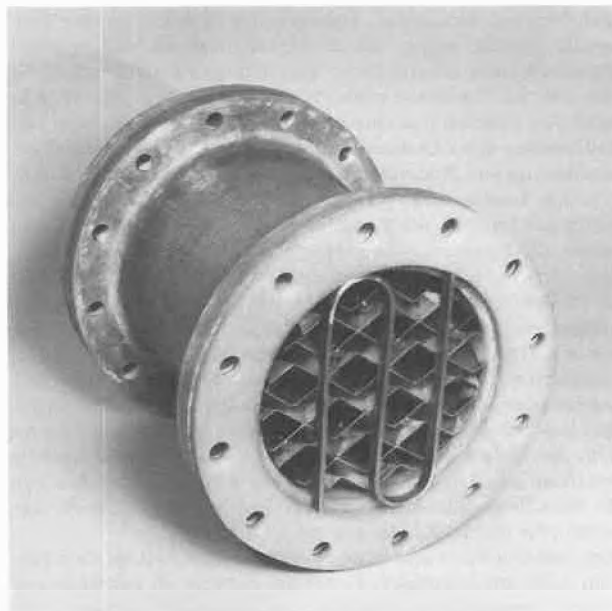
den Entwicklungsarbeiten fortgesetzt. So gelang es im Jahre 1970, im Labor Diamanten von Juwelenqualität herzustellen, wobei einige mehr als ein Karat (ein Fünftel Gramm) wogen. Ferner fielen bei diesen Anstrengungen bisher über 40 neue Materialien an. Eines davon, das kubische Bornitrid, hat sich als wirksamstes Schleifmittel für eisenhaltige Werkstoffe neben Diamant durchgesetzt. Eine weitere wichtige Entwicklung ist der Einsatz von polykristallinem Diamant und von kubischem Bornitrid in Maschinen zur Bearbeitung von schwer zu handhabenden Materialien.

ATAG

Mischer für pH-Wert-Einstellung

Produktströme müssen oft auf einen bestimmten pH-Wert eingestellt werden. Diese Operation wird häufig in-line zwischen den einzelnen Prozessstufen durchgeführt. Um den geforderten pH-Wert einzuhalten, ist ausser dem Dosier- und Regelsystem eine geeignete Mischeinrichtung notwendig. In dieser wird Säure oder Lauge mit dem Produktstrom vermischt. Die Mischeinrichtung muss auch bei extremen Volumenstromverhältnissen, wie das bei pH-Wert-Einstellungen vielfach der Fall ist, eine einwandfreie Durchmischung der Medien sicherstellen.

Der Sulzer-in-line-Mischer ist für solche Aufgaben besonders geeignet. Als statischer Mischer erzielt er den Mischeffekt durch unbewegte Leitelemente, die in den Strömungskanal eingebaut sind. Dieses Mischprinzip hat gegenüber dem der dynamischen Mischer erhebliche Vorteile, wie geringere Investitions- und Wartungskosten, kleinerer Energiebedarf sowie einwandfreie Mischwirkung auch unter stark schwankenden Betriebsbedingungen. Die Mischstrecke ist kurz, sie braucht nur wenige Rohrdurchmesser lang zu sein. Das ist besonders bei automatischen Regelsystemen vorteilhaft, da dadurch die Totzeit des Regelkreises auf ein Minimum beschränkt wird.



Sulzer-Mischer Typ SME NW 250, eingesetzt zum Einstellen des pH-Wertes einer Salzsole mit konzentrierter Salzsäure vor dem Eintritt in die Zellen einer Chlor-Alkali-Elektrolyseanlage (Betriebstemperatur 70°C; Werkstoffe: Rohr aus GFK (Derekane 411), Mischelemente und Träger aus Titan).

Die Mischer werden aus den verschiedensten Werkstoffen hergestellt und können so den Erfordernissen eines Prozesses optimal angepasst werden. Standardwerkstoffe sind nichtrostender Stahl (AISI 316 L) und Polypropylen. Mischer aus Sonderwerkstoffen, wie PTFE, Monel, Hastelloy B oder C, Titan, Tantal usw., sind bereits in Betrieb.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1978

Der Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (Wilhelm-Buser-Stiftung) wurde anlässlich der Generalversammlung 1979 in Broc



Dr. Hubert Erik van den Bergh

verliehen. Der am 15. April 1943 in New York geborene niederländisch-amerikanische Doppelbürger erwarb sich sein BA 1966 am Williams College, Massachusetts, USA, seinen MSc 1968 an der University of California und den PhD 1971 in physikalischer Chemie an der University of Cambridge, UK. Von 1971–1973 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut in Göttingen und seit 1973 Lehrbeauftragter an der Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne.

Seine wissenschaftlichen Interessen werden wie folgt umschrieben: Chemische Dynamik mit Gewicht auf experimentellen und theoretischen Untersuchungen an Elementarprozessen und deren praktischen Anwendungen, Spektroskopie an weichgebundenen Molekülen. Die wissenschaftlichen Interessen waren im besonderen auf multiphotonen-induzierte chemische Reaktionen im Infrarot, Isotopentrennung mittels Laser, photolytische Käfigeffekt in der Gasphase, und spektroskopische und thermodynamische Eigenschaften von van der Waals Molekülen ausgerichtet.

Die gekürzte laudatio auf der Urkunde heisst vollinhaltlich:

Le lauréat du prix 1978 de notre association travaille dans le domaine de la séparation d'isotopes par des méthodes photochimiques. Après avoir affectué antérieurement des travaux sur la réaction de radicaux et d'atomes, en particulier des mesures et de calculs à priori de la constante de recombinaison de radicaux, M. van den Bergh était très bien préparé pour entreprendre la recherche qui lui a valu de recevoir notre prix. Il s'agit de l'excitation des niveaux supérieurs de vibration. En utilisant un laser à forte puissance, on arrive à «pomper» suffisamment de quanta dans la molécule pour provoquer sa dissociation. Puisque la fréquence de vibration dépend de la substitution isotopique de la molécule, on arrive ainsi à une séparation isotopique. Ce processus est naturellement de haut intérêt technique. Les travaux de notre lauréat se distinguent par leurs excellentes bases théoriques, visant à comprendre le processus fondamental et non pas uniquement l'optimisation d'un procédé technologique. M. van den Bergh établit ainsi un pont très valable entre le côté expérimental et la théorie.

Neue Mitglieder

Hauser Susanne, Stud. chem. HTL, Gasometerstrasse 18, 8005 Zürich

Hummel Urs, Stud. chem. HTL, Kreuzlingerstrasse 63, 8590 Romanshorn

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

Chronik

Ehrungen – Ernennungen

Otto Nägeli-Preis 1979

Der Otto-Nägeli-Preis, der mit 100000.– Franken dotiert ist und die bedeutendste schweizerische Auszeichnung im Bereich der medizinischen Forschung ist, wurde für dieses Jahr Prof. Dr. *Max L. Birnstiel* zugesprochen. Prof. Birnstiel (46) ist Ordinarius für Molekularbiologie genetisch-zellbiologischer Richtung und Direktor des Molekularbiologischen Institutes II der Universität Zürich. Die Ehrung erfolgte in Würdigung seiner Pionierarbeiten bei der Erforschung der Struktur eukaryontischer Gene und Chromosomen.

Zusammen mit Mitarbeitern gelang Professor Birnstiel schon vor seiner Rückkehr in die Schweiz (1972) in den USA die Isolierung der ribosomalen Gene beim südafrikanischen Krallenfrosch und damit der ersten eukaryontischen Gene überhaupt. Nicht lange danach erfolgte in seinem Laboratorium auch die Isolierung der ersten eukaryontischen Gene, welche die Information zur Herstellung von Eiweissen, der Histone, tragen. Mit mehreren mustergültigen Publikationen über die genaue Kartierung dieser Histogene, die sich auf dem Chromosom mehrfach wiederholen, hat er auch kürzlich wieder zur Weltgeltung der schweizerischen Molekularbiologie Entscheidendes beigetragen. Sein ausgezeichnetes experimentelles Geschick hat er auch immer wieder durch Verbesserungen, zum Beispiel der Methode der m-Ribonukleinsäurefraktionierung oder der Injektion von Genfragmenten in Eizellkerne, unter Beweis gestellt.

CHIMIA wird im Mai-Heft eingehender über die Arbeiten von Professor Birnstiel und seine Verdienste berichten.

ETH Lausanne: Prof. Dr. *Erwin S. Kovats* wurde zum Ordinarius für Chemie an der ETH Lausanne befördert.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich: Dr. *Rolf Meyer*, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laboratorium für Physikalische Chemie, wurde zum Privatdozenten ernannt.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft, 26. April 1979: Prof. Dr. *K. Wüthrich* (Institut für Molekularbiologie und Biophysik der ETH Zürich),

Leben in biologischen Makromolekülen. – 10. Mai 1979: Prof. Paul J. Flory (Stanford University), Molecular Conformation and Morphology of Polymers. – 17. Mai 1979: Prof. H. G. Khorana (MIT, Cambridge, USA), Total Synthesis of Biologically Functional Gene, (jeweils 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19).

Berner Chemische Gesellschaft. 2. Mai 1979: Prof. Dr. H. Schildknecht (Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg), Über pflanzliche Abwehrstoffe. Ein Beitrag der Naturstoffchemie zum Verhalten höherer Pflanzen. – 9. Mai 1979: Prof. Dr. Ch. Weissmann (Institut für Molekularbiologie ETH Zürich, Höggerberg), Gen-Manipulation. – 30. Mai 1979: Prof. Dr. U. Seelmann-Eggebert (Universität und Kernforschungszentrum Karlsruhe), Über die Entdeckung der Kernspaltung, ein historischer Rückblick (jeweils um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3).

Chemische Gesellschaft Zürich. 25. April 1979: Prof. Dr. K. Wagener (Institut für Biophysikalische Chemie, Kernforschungszentrum Jülich, Technische Hochschule Aachen, Jülich), Die anthropogene Gesamtproduktion von CO₂ seit 1800, ermittelt aus C¹³-Daten an Baumjährringen. – 9. Mai 1979: Prof. Dr. H. Prinzbach (Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i. Br.), σ -Homobenzole. Von Orbitalsymmetrien zu Antibiotikabausteinen. – 16. Mai 1979: Prof. Dr. H. Haken (Institut für theoretische Physik, Universität Stuttgart), Synergetik – neuere Ergebnisse zur Theorie von Nichtgleichgewichtsphasenübergängen und Selbstorganisation (jeweils um 17.15 Uhr Hörsaal 15-G-19 Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 25. avril 1979: Illuminati G., Professeur, (Université de Rome), Meissenheimer – type adducts from heteroaromatic substrates. Pyrilium salts. – 9. mai 1979: Schumacher E., Professeur (Université de Berne), Preparation, Properties and Characterization of Metal Molecules (à 17.30 h Ecole de Chimie, Université de Lausanne, place du Château, Auditoire XII) – 23. mai 1979: Gallone Patrizio, Professeur, (Université de Gênes), Le développement des anodes en titane activé pour l'électrolyse des chlorures alcalins: aperçu historique et perspectives futures (à 17.30 h Ecole de Chimie, Université de Lausanne, place du Château, Auditoire VLL).

Industrielle Techniken der Kristallisation und des Kristallwachstums aus Lösung

10./11. Mai 1979, Basel, F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzacherstrasse, CH-4002 Basel.

Die Sektion für Kristallwachstum der Schweizerischen Gesellschaft für Kristallographie veranstaltet zusammen mit dem Institut für Technische Chemie der ETH, Zürich, eine Tagung über industrielle Forschung auf dem Gebiet der Kristallisation und des Wachstums von Kristallen aus Lösung. Die Themen der Tagung umfassen grundlegende theoretische und experimentelle Aspekte des Kristallwachstums, Probleme der Kristallisation in der industriellen Fertigung, sowie einige spezielle Methoden und Fragestellungen wie zum Beispiel die Präparation hochreinen Materials.

Die Zahl der Teilnehmer ist auf 250 beschränkt, die Tagungsgebühr beträgt SFr. 30.–. Konferenzsprache ist englisch.

Weitere Information und Tagungsunterlagen sind erhältlich bei: Dr. W. Oberhänsli, F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzacherstrasse, CH-4002 Basel, Tel.: 061 27 35 64

Dr. M. L. Hitchman, Laboratories RCA Ltd., Badenerstrasse 569, CH-8048 Zürich, Tel.: 01 52 63 50

The Roussel Prize 1980

In view of the ever growing importance of steroids in therapeutic medicine, the late Mr. J. C. Roussel, Chairman of the well known French pharmaceutical Company, created in 1968 an international

Prize intended to stimulate further new research in this particular area.

The Prize is given every two years to a chemist or a biochemist whose work has been chosen as the most outstanding by an international Committee of distinguished scientists in the field. The next Prize (\$ 20000) which is scheduled for April 1980, will be concerned with outstanding work on *Chemistry or Biochemistry of Steroids and other Squalenoids* published before September 30th, 1979.

The composition of the Award Committee for the year 1980 is as follows:

President: Sir Derek Barton

Members: Professors W.S. Johnson, F. Lynen, L. Martini, K. Nakanishi, G. Ourisson, I. V. Torgov

Secretary: J. Mathieu

Candidates for the Prize may be of any nationality and from any laboratory. They should be introduced by a person of high scientific standing and supported by two other referees.

Nominations should be submitted to the President or to the Secretary before October 1st, 1979. Any supplementary information can be obtained from the Secretary.

Professor J. Mathieu, Centre de Recherches, Roussel Uclaf, F-93230 Romainville

Buchbesprechungen

Structure and Bonding

Edited by J. D. Dunitz et al. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Vol. 34: Novel Aspects. IV + 220 pages. Bound DM 74.–.

Der Band 34 dieser Reihe steht unter dem Motto «Neue Aspekte» und enthält 5 Beiträge. Drei dieser Beiträge fassen Ergebnisse zusammen, die in verschiedenen neuen Forschungsrichtungen in den letzten Jahren erzielt wurden. Der erste Beitrag von S. Hubert, M. Hussonnois und R. Guillaumont behandelt das Thema «Messung von Komplexbildungskonstanten mit radiochemischen Methoden». Der zweite Beitrag von J. W. Buchler, W. Kokisch und P. D. Smith beschreibt «Ergebnisse von Untersuchungen über cis, trans und Metalleffekten in Übergangsmetall-Porphyrinen», wobei sowohl auf Aspekte der Koordinationschemie als auch auf die biologische Bedeutung dieser Fragestellung eingegangen wird. Eine Arbeit von D. K. Koppikar, P. V. Sivapullaiah, L. Ramakrishnan und S. Soundararajan gibt einen Überblick über «Lanthaniden-Komplexe mit neutralen Sauerstoffdonor-Liganden». Zwei weitere Beiträge befassen sich mit Forschungsrichtungen, die zur Zeit in den Anfängen stecken und in den nächsten Jahren an Bedeutung gewinnen dürften. C. K. Jørgensen behandelt dabei das Thema «Voraussagbare Quarkonium-Chemie». R. A. Bulman befasst sich mit der «Chemie von Plutonium und den Transuraniden in der Biosphäre», wobei vor allem auch auf die Bedeutung dieser Forschungsrichtung im Zusammenhang mit der zunehmenden Gefährdung der Biosphäre durch radioaktive Abfälle hingewiesen wird. Der Band beschreibt ein breites Spektrum von anregenden neuen Ideen und praktischen Entwicklungen und dürfte für eine breite Leserschaft von allgemeinem Interesse sein.

K. Wüthrich

Lecture Notes in Chemistry

Vol. 8: Theory of Chemical Elementary Processes. By E. E. Nikitin and L. Zülke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Paperback DM 20.–.

The study of chemical elementary process has become a fundamental field of importance in modern chemistry owing to the elaboration of new theoretical methods and computational procedures and also to the development of highly sophisticated

experimental techniques. In this Lecture Note the authors present a very concise account of modern collision theory relating to the chemical elementary processes including most recent development in this field. Starting with introductory chapter (chapter 1) which deals with basic concepts in the theory of elementary process, the concept of potential-energy hypersurface and adiabatic approximations are discussed (chapter 2). The dynamics of simple adiabatic elementary process is treated by both classical and quantum-mechanical methods (chapter 3) and subsequently the semiclassical theories are presented (chapter 4). Finally the theory of non-adiabatic processes which play a dominant role in chemical reactions are presented in chapter 5.

The literature cited in this Lecture Note is also very brief but selective.

This Lecture Note is highly recommendable as reference work not only for theoretical chemists and molecular physicists but also for experimental chemists of various fields for the understanding of the basic theoretical concept of chemical reaction and its modern developments.

Ha Tae-Kyu

NMR – Basic Principles and Progress

Vol. 14: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds. By P. Diehl et al. XII + 461 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Price: Bound DM 162,-.

Der Band 14 in der Reihe «NMR, Grundlagen und Fortschritte» enthält einen Überblick über die Ergebnisse der NMR Untersuchungen von Borverbindungen. Die Autoren haben sich dabei auf Verbindungen beschränkt, die Boratome mit Koordinationszahlen 2, 3 und 4 enthalten, und haben versucht, sämtliche ^{11}B NMR-Daten über diese Verbindungsklassen zu erfassen. Nach einer kurzen Einführung über die NMR-Eigenschaften der Borisotope ^{10}B und ^{11}B wird in einem Textteil, der etwa 100 Seiten beansprucht, eine knappe Übersicht über die spektroskopischen Eigenschaften verschiedener Borverbindungen gegeben. Dieser Text dient als Einführung zum Hauptteil des Werkes, in dem in 91 Tabellen auf 300 Seiten die NMR-Parameter von über 3000 Borverbindungen zusammengestellt sind. Ausser über den Textteil kann der Zugang zum Tabellenwerk über einen Formelindex und über einen alphabetischen Autorenindex gewonnen werden. Zusätzlich enthält das Buch eine chronologisch angeordnete Referenzliste, die den Zeitraum 1949 bis Frühjahr 1977 umfasst. Es ist den Autoren gelungen, die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Borverbindungen der oben erwähnten Klassen übersichtlich und klar darzustellen. Ihre Arbeit dürfte für alle, die sich mit der Chemie von Borverbindungen beschäftigen, zu einem unentbehrlichen Nachschlagewerk werden.

K. Wüthrich

Handbuch der gefährlichen Güter

Bearbeitet von G. Hommel. 3. Lieferung. Merkblätter 415–601, XI + 174 Seiten. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Loseblatt-Band. Preis DM 125,- (vgl. frühere Besprechungen: Chimia 25 (1971), 29 (1975) 156, 293).

Die Transportsituation gefährlicher Güter hat sich seit dem Erscheinen des «Hommel» einerseits verschärft, weil zunehmende Mengen auf Strassen (CH ca. 3000 Tanklastenzüge pro Tag), Schiene (z.B. Ciba-Geigy auf 1 Vol. Strasse 2 Vol. Schiene), etc. verschoben werden. Andererseits sind Entschärfungsmassnahmen getroffen worden, wie: Chauffeurkurse (Absperren, Leckabdichten, Brandlöschen, Alarm), Funk für LkW-Führer, Notbesteck, Routenvorschrift. LkW werden bereits bei der Planung, meist in Zusammenarbeit mit der Empa, auf möglichst grosse Sicherheit konzipiert und später jährlich überprüft. In EU müssen Fahrzeuge auf orangen Tafeln UN-Nummern, das gefährliche Gut kennzeichnend, aufweisen. Trotz aller Massnahmen lassen sich Unfälle nicht ganz vermeiden, wie dies 1978 der Campingplatzbrand in Spanien und der Ölabbfluss in den Neuenburgersee gezeigt haben. Gewisse Chauffeure fahren zu lange,

andere zu schnell, was zum Kippen von Fahrzeugen, Platzen oder Verbrennen von Reifen führen kann. Kriminell wird es, wenn ein Mannlochdeckel während der Rückfahrt offengelassen wird, damit z.B. Äther ausgeblasen wird und das Neuladen rascher erfolgen kann.

An der wesentlich erweiterten Rahmenbeschreibung im «Hommel», von 97 auf 186 Seiten, erkennt man, wie sehr sich die vielen Autoren bemüht haben, grundsätzliche Aspekte umfassend darzustellen. Die Vielfalt internationaler Transportvorschriften und Codes erschwert die Übersicht. Von den 187 neuen Merkblättern weisen nur 26% den Hazchem, 58% den WLN- und 76% den UN-Code auf. Analog steht es mit Geruchsschwellenwerten (6%) und MAK-Zahlen (22%). In EU setzt sich der UN-Code durch. Bemühend steht es weltweit mit den vielen synonymen Warenbezeichnungen (z.B. Bleiweiss 29, Glycerintriacetat 28 versch. Namen). Im gelben Verzeichnis fehlen 121 der in den Merkblättern aufgeführten UN-Nummern. Für den Leckfall wird in den Merkblättern immer noch angegeben, welche Werkstoffe für Auffangbehälter unzulässig sind, anstatt umgekehrt die zulässigen zu notieren (z.B. Dichloressigsäure brauchbar: PE, Glas, Email, dort ferner Verwechslung des FP von technischem und reinem Produkt). Einige Male sind abweichende Werte von Daten eingesetzt, weil Literaturangaben schwanken oder Änderungen vorgenommen wurden: z.B. Diisobutylketon MAK 50 ppm, neu (Suvawert 1978) 25 ppm; 2-Hexen Zündtemp. 265°C, neu 245°C. Gerechterweise muss erwähnt werden, dass solche Unterschiede für Gefahrensituationen im Transportwesen nicht besonders relevant sind, jedoch beim Einsatz im Betriebsbereich eine Rolle spielen. Beim Ni-Katalysator wäre zu ergänzen, dass sich in geschlossenen Behältern stets angetrocknete Teile im Deckelbereich befinden. Aus der weiterlaufenden Erzeugungsreaktion entwickelt sich ferner H_2 . Beim gewaltsamen Öffnen eines Behälters bildet sich Knallgas, das vom trockenen Ni gezündet werden kann. Stereotype Angaben führen manchmal zu Kuriositäten, z.B. Amidosulfosäure «brennt nicht», jedoch «offenes Feuer löschen», bei flüssiger Luft «Atemschutzgerät» laut Gefahrendiamant. Insgesamt darf der «Hommel» als wertvolles Nachschlagewerk empfohlen werden.

E. Schneiter

Chemical + Biochemical Aspects of Electron-Spin Resonance Spectroscopy

By M. Symons. XIII + 190 pages. Van Nostrand Reinhold Company, New York/Cincinnati/Toronto/London/Melbourne. Price: bound Fr. 36.10, paperback Fr. 17.80.

Die ESR-Spektroskopie, seit ca. 35 Jahren bekannt und seit ca. 25 Jahren in verschiedenen Gebieten der Chemie von zentraler Bedeutung, hat in der Lehrbuchliteratur sehr verschiedenartige Darstellungen gefunden. Es existiert einerseits eine ganze Anzahl von ausgezeichneten Einführungen in die physikalischen Grundlagen der Methode und andererseits auch sehr ausführliche Darstellungen gewisser Anwendungsgebiete, wie etwa die ESR-Spektroskopie von Übergangsmetallverbindungen. Einfache einführende Texte findet man auch für das Gebiet der ESR-Spektroskopie von Radikalen in Lösung, während der Zugang zu den Gebieten der ESR-Spektroskopie in Festkörpern für den Anfänger bislang schwierig war. Das Ziel des vorliegenden Buches ist es, diese Lücke zu schliessen.

Auf ca. 180 Seiten wird ein ausserordentlich weiter Bogen gespannt von den allgemeinen physikalischen Grundlagen (Kapitel 1 bis 5) zu nahezu allen Anwendungsgebieten der ESR-Spektroskopie. Trotz der Weite des Bogens und der damit notwendigerweise verbunden sehr knappen Darstellungen der einzelnen Gebiete sind kaum irgendwelche schwachen Punkte festzustellen.

Das Buch kann deshalb allen Lesern wärmstens empfohlen werden, die sich für eine erste allgemeine Einführung in das Gebiet der ESR-Spektroskopie interessieren. Für zahlreiche Anwendungen wird dann die Verwendung weiterer spezialisierter Texte

unumgänglich sein, wobei das vorliegende Buch als Einstieg sicherlich ausserordentlich grosse Hilfe leistet. Auch der Spezialist auf dem Gebiet der ESR-Spektroskopie wird das Buch gerne in Griffnähe haben, insbesondere als Informationsquelle für Anwendungsbereiche, auf die er nicht spezialisiert ist.

Der Anfänger wird auch die in den ersten beiden Appendizes enthaltenen Angaben über die ESR-Praxis sehr zu schätzen wissen.

A. von Zelewsky

Reactivity and Structure

Concepts in Organic Chemistry. Vol. 7: Free Radicals in Organic Synthesis. By D.I. Davies and M.J. Parrott. XII + 169 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Bound DM 56,-.

Die Radikalchemie bleibt bei der Syntheseplanung oft unberücksichtigt, weil viele Radikalreaktionen nur geringe Selektivität besitzen. Deshalb ist es zu begrüßen, dass im vorliegenden Band versucht wird, die präparativ wertvollen Radikalreaktionen, nach dem Synthesziel geordnet, zusammenzufassen.

In dem einleitenden Kapitel werden auf 12 Seiten die allgemeinen Prinzipien der Radikalchemie – sehr kurz und nicht immer mit neuester Literatur versehen – abgehandelt. Es folgen Kapitel über Synthesen von Alkanen und Alkenen, Aromaten und Heteroaromaten, Halogenverbindungen, Alkoholen, Ethern und Peroxiden, Aldehyden und Ketonen, Carbonsäuren, N- und S-Verbindungen sowie metallorganischen Verbindungen. Die Mechanismen werden dabei durchwegs nur kurz angedeutet. Abschliessend wird die Synthese stabiler Radikale einerseits und von Naturstoffen andererseits besprochen.

Das Buch erfüllt den Zweck, die Radikalchemie dem synthetisch arbeitenden Chemiker besser zugänglich zu machen nur teilweise: Die Gliederung der einzelnen Kapitel ist wenig systematisch und mehr aufzählend als kritisch abwägend. Die Grenze zwischen «Bildungsweise» und «Darstellungsmethode» ist nicht immer klar erkennbar. Die Diskussion von Selektivität und Anwendungsbreite hätte ausführlicher sein können. Einige wichtige neue Entwicklungen wie die S_{RN} -Reaktionen (Kornblum, Bunnett), die aromatische Aminierung mit Chloraminen (Minisci) und wichtige Radikalreaktionen aromatischer Diazoniumsalze (Reduktion, Sandmeyer-Reaktion) oder die 1.4-Addition von Kupferorganen (Posner, House) oder Alkylquecksilberhydriden (Giese) an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen sind unerwähnt.

Das leicht zu lesende, abwechslungsreiche Buch kann dem Synthetiker dennoch viele neue Anregungen vermitteln und macht ihm die wichtigste Primärliteratur bequem zugänglich.

C. Rüchardt

Einführung in das chemische Rechnen

Von U. Hübschmann und E. Links. 340 Seiten. Verlag Handwerk und Technik, Hamburg 1978. Preis DM 26.80.

Aus dem Vorwort der vorliegenden 3. Auflage entnehmen wir, dass eine ganze Reihe von Anpassungen an die neuen Normen bezüglich Einheiten und Symbolik durchgeführt wurden. Das Buch scheint diesbezüglich auf dem neuesten Stand zu sein. Die offenbar jetzt gültigen Symbole erscheinen zum Teil etwas ungewohnt ($c(\text{SO}_4^{2-})$ anstelle von $[\text{SO}_4^{2-}]$) wurden aber in dieser Art schon in den fünfziger Jahren im Buch von G. Hägg gebraucht. Die Aufgaben sind durchwegs sehr einfach und dürften von Laborantenlehrlingen ohne besondere Schwierigkeiten gelöst werden. Es ist zu begrüßen, dass wir damit über ein modernes Buch für die Auszubildenden verfügen, das Rechnungsbeispiele zu den meisten Gebieten der chemischen Laboratoriumspraxis enthält.

H. Stauffer

Lehrbuch der organischen Chemie

Von H. Beyer. 18. Auflage. XX + 796 Seiten. S. Hirzel Verlag, Stuttgart. Preis DM 52,-.

Das «Lehrbuch» gliedert sich in zwei Teile. Im ersten, nicht

ganz 50 Seiten umfassenden Abschnitt werden verschiedene im organischen Labor übliche Reinigungsverfahren, die qualitative und die quantitative Elementaranalyse sowie die spektroskopischen Methoden sehr knapp erläutert. Im zweiten Teil werden die einzelnen Substanzklassen von den Alkanen bis zu den Proteinen der Reihe nach abgehandelt und deren typische Vertreter einzeln besprochen, wobei das Gewicht hauptsächlich auf deren Herstellung und Umsetzungen gelegt wird. Auch grosstechnische Verfahren sind berücksichtigt worden, dagegen fehlen Hinweise auf spektroskopische Eigenschaften dieser Verbindungen. Auf eine zusammenhängende Darstellung theoretischer Aspekte – wie MO-Theorie, Chiralität und Reaktionsmechanismen – wird verzichtet. Dafür sind wenige und äusserst knapp gehaltene Erläuterungen, die gerade wegen ihrer Kürze missverstanden werden können, über den ganzen zweiten Teil verstreut.

Von einem Lehrbuch wird nun erwartet, dass es dem Leser auch die theoretischen Grundlagen in möglichst prägnanter Weise vermittelt. Das vorliegende Buch wird dieser Forderung keineswegs gerecht und ist deshalb als eigentliches Lehrbuch ungeeignet. Die übersichtliche Gliederung nach Substanzklassen, die prägnante Beschreibung der Substanzen, die sauberen Formeln und ein ausführliches Sachregister machen es jedoch zu einem guten Nachschlagewerk für den angehenden organischen Chemiker.

B. Bernert

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk: Schwefel. Ergänzungsband: Thionylhalogenide. XVIII + 72 Seiten. Redakteur: H. Bitterer. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1978. Preis gebunden DM 215,-.

Mit dem Band «Thionylhalogenide» wird eine Serie von Gmelin-Bänden über die verschiedenen Schwefel-Halogenverbindungen eröffnet. Innerhalb der Gruppe der hier behandelten Substanzen SOF_2 , SOCl_2 , SOCIF , SOBr_2 , SOBrCl , SOJ_2 nimmt Thionylchlorid als die älteste und am häufigsten untersuchte Verbindung den meisten Rauminhalt ein. SOCl_2 findet auch als einziges Thionylhalogenid eine breite Anwendung als Chlorierungsmittel, Lösungsmittel und als Mittel zur Stabilisierung diverser Produkte. Die Information über die einzelnen Verbindungen ist nach dem üblichen Gmelin-Schema angeordnet: Bildung und Darstellung, Eigenschaften des Moleküls, Physikalische Eigenschaften, Chemisches Verhalten.

A. Ludi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk: Thorium. Ergänzungsband, Teil C: Die Verbindungen. XVIII + 256 Seiten. Redakteur: K.-C. Buschbeck. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Preis gebunden DM 595,-.

Im Anschluss an die kürzlich erschienene Besprechung der ternären Thoriumoxide (Band Th C2) werden nun im sechsten herausgekommenen Band C1 die Verbindungen von Thorium mit Wasserstoff, Sauerstoff und Edelgasen – eigentlich eine Randglosse mit der einzigen Substanz $\text{K}_4\text{Th}(\text{XeO}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – behandelt. Im Kapitel über das System Thorium-Wasserstoff werden vor allem die Verbindungen ThH_2 , ThD_2 , Th_4H_{15} und die ternären Hydride ausführlich besprochen. Den Hauptteil des Bandes (183 Seiten) nimmt die Verbindung ThO_2 ein mit einer eindrucksvollen Enzyklopädie ihrer physikalischen Eigenschaften und ihres chemischen Verhaltens. Ein beachtlicher Teil des Datenmaterials wird hier in Form von Diagrammen präsentiert. Das grosse Gewicht, das dem Thoriumdioxid beigemessen wird, erklärt sich mit dem breiten Spektrum der Verwendungsmöglichkeiten dieser Substanz: Katalysator für Fischer-Tropsch-Synthese, Hydrierung, Dehydrierung, Alkylierung, Acylierung, Veresterung, Polymerisation etc., Bestandteil von Dispersionslegierungen und schliesslich als Brenn- und Brutstoff in der Reaktortechnik.

A. Ludi

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Neuer Altex-Controller/Programmer Mikroprozessor, Modell 420

Altex hat einen neuen Systemkontroller, das Modell 420 entwickelt. Dieser basiert auf der neuesten Technologie des Z-80-Mikroprozessors. Mit diesem System der «verteilten Intelligenz» können sämtliche Einheiten des HPLC-Systems direkt angesteuert oder programmiert werden. Im Zusammenhang mit zwei Altex-Pumpen Modell 100 resp. Modell 110 können verschiedene Gradientenprogramme automatisch durchgeführt werden. Dieses System kontrolliert aber nicht nur die Pumpen, sondern auch andere am System angeschlossene Einheiten wie z. B. Autosampler, Integrator, Stufengradient, Recycling-Ventile, Papiergeschwindigkeit am Schreiber, Fraktionenverteiler-Ventil für präparative Anwendungen, Kolonnen-Umschaltung usw. Dieses System ist so entwickelt, dass Sie keine spezielle Computer-Sprache brauchen.



145 verschiedene Funktionsschritte können beliebig in die bis 19 verschiedenen Programme aufgeteilt werden. Selbstverständlich zeigt er auch jederzeit den momentanen Verlauf des Programms an. Im Zusammenhang mit einem Autosampler ist es möglich mit verschiedenen Programmen zu analysieren. Man kann sogar automatisch das Eluent wechseln und mit anderen Applikationen weiterarbeiten ohne dabei anwesend zu sein. Man hat auch die Möglichkeit die Kolonne zwischen den Analysen zu spülen oder die Durchflussrate unabhängig von der %-B-Programmierung ebenfalls zu programmieren. Die Papiergeschwindigkeit am Schreiber kann programmiert werden, so dass man z. B. direkt in ml/cm registrieren kann. Mit programmierbarem Alarm kann man sich rufen lassen, falls es nötig sein sollte manuell eine neue Probe aufzugeben oder eine Kontrolle durchzuführen.

Leserdienst 23

Ein neuer SO₂-Fluoreszenz-Analysator

Das Modell 953 misst kontinuierlich und interferenzfrei kleine Konzentrationen von SO₂ in Luft. Die Messbereiche sind 0–0,25, 0–0,5, 0–1, 0–2 ppm SO₂. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,002 ppm. Die Fluoreszenzmethode arbeitet ohne Reagenzien und Versorgungsgasen und ein eingebauter Absorber ermöglicht die Verwendung von normaler Luft als Nullgas.

Zur Anregung der SO₂-Moleküle wird eine UV-Energiequelle – Quartz-Deuterium-Lampe – verwendet. Mit einem Kollimator und optischen Filter wird eine optimale Anregungsenergie von $2225 \pm 25 \text{ \AA}$ erzielt und in die Reaktionskammer eingeblendet. Die resultierende Fluoreszenz ist direkt proportional der Anzahl der SO₂ Moleküle und wird mit einem blauempfindlichen Photomultiplikator gemessen.

Eine moderne Elektronik kombiniert mit optischer Referenz erlaubt eine Messbereichsumschaltung bei gleichzeitig automatischer Null-Korrektur.

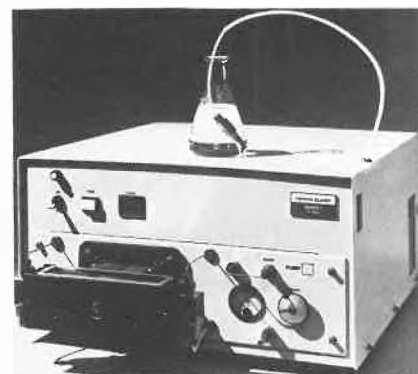
Verschiedene Zeitkonstante von 30 Sekunden bis 3,5 Minuten können eingestellt werden. Die Einstellungsgeschwindigkeiten, sowohl bei wachsender als auch fallender Konzentration, sind gleich und betragen bei einer vorgegebenen Zeitkonstante von zwei 2,5 Minuten für 95 % des Messwertes. An das Gerät kann ein Schreiber oder Datenverarbeiter angeschlossen werden, so dass einstellbare Mittelwerte erfasst werden können. Die zuverlässige Bauart ermöglicht ein langzeitiges wartungsfreies Arbeiten und predestiniert diesen Monitor für Forschungsarbeiten und für die Erfassung von Umweltschutz-Daten.

Leserdienst 24

Serie 1 – Pumpe zur Flüssig-Chromatographie von Perkin-Elmer

Das Hochleistungs-Pumpensystem der erfolgreichen Flüssig-Chromatographen Serie 2 und Serie 3 von Perkin-Elmer wird jetzt von der Firma als Pumpen-Modul Serie 1 für die Flüssig-Chromatographie angeboten. Das Serie 1-Modul dürfte besonders für diejenigen Kunden von Interesse sein, die ihre eigene Apparatur aus Bausteinen zusammensetzen wollen, oder die bei geringstem Kostenaufwand eine Grundausrüstung in der Flüssig-Chromatographie erstellen wollen.

Mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,1 bis 29,9 ml/min und einer maximalen Druckerzeugung von 41,1 MPa ist das Serie 1-Modul ein ideales System zur Lösungsmittelaufgabe sowohl für analytische Arbeiten in der Forschung und in der Qualitätskontrolle als auch für den Einsatz der Flüssig-Chromatographie für präparatives Arbeiten.



Eine Anbaupumpe der Serie 1 lässt sich auch zur Erstellung eines unabhängigen Zweitsystems verwenden. Die Anbaupumpe benutzt viele Elektronik-Teile des Grundsystems mit. Das gesamte Programm an wahlweiser Ausrüstung und Zubehör der Serie 2 lässt sich mit den Pumpen der Serie 1 betreiben.

Leserdienst 25

Beckmann stellt einen neuen digital-anzeigenden Sauerstoffanalysator mit Alarmvorrichtungen vor

Beckman Instruments stellt einen neuen Sauerstoffanalysator, Modell OM-15, vor. Dieses Gerät dient zur kontinuierlichen Sauerstoffmessung und bietet sich zur Anwendung in der Anästhesie, Atmungstherapie, Neonatologie und Physiologieforschung an.

Die helle Digitalanzeige des OM-15 hat eine Auflösung von 0,1 % Sauerstoff. Der Messwert kann auch in mmHg oder kPa angezeigt werden. Der OM-15 ist mit einem patentierten abgedichteten polarographischen Messfühler ausgestattet. Die Lebensdauer des Messfühlers ist von der Gebrauchsdauer abhängig, in jedem Fall aber für ein Jahr garantiert.

Die Alarmsysteme des OM-15 sind für max. und min. Extremwerte separat ausgelegt.



Bei Überschreitung der vorgewählten Grenzwerte leuchtet eine Warnlampe auf, und ein akustisches Alarmsignal wird ausgelöst. Das letztere kann mittels eines Sperrschalters für 30 Sekunden ausgeschaltet werden.

Der OM-15 ist netzgespeist und lässt sich als Stand- oder Tischgerät verwenden.

Leserdienst 26

Gravimetrisches Dosieren von Flüssigkomponenten

Immer häufiger wird der Wunsch laut nach gravimetrischer Zudosierung von Flüssigkomponenten im kontinuierlichen Verfahren.

Mit dem Differentialdosiersystem wird dieses Problem gemeistert.

Bei diesem System steht der Flüssigkeitsbehälter auf einer Waage, die in bestimmten Zeitabschnitten das Gewicht des Behälters samt Inhalt misst. Die Flüssigkeit wird über eine Pumpe oder ein Ventil in den Prozess geleitet. Im zugehörigen Regel-



gerät wird nun laufend die Ist-Gewichtsabnahme mit der Soll-Gewichtsabnahme verglichen. Bei kleinsten Abweichungen geht der Befehl an das Stellglied, die entsprechenden Korrekturen auszuführen.

Um diese Regelung wirklich genau ausführen zu können, wird in der Wägeinheit der Anlage eine Digital-Massen-Messdose und eine driftfreie Digital-Elektronik verwendet.

Die Massenmessung beruht auf dem Prinzip von zwei schwingenden Saiten. Durch den Massenvergleich (analog wie eine Balkenwaage) werden Fremdeinflüsse wie Vibrationen und Temperaturunterschiede weitgehend ausgeschaltet. Die Langzeitstabilität dieser Messdose mit $\pm 0,03\%$ über 18 Monate wird von keinem anderen Gerät erreicht. Ebenfalls die Wiederholbarkeit mit $0,003\%$ ist unerreicht.

Der Einsatz dieser Messdose gepaart mit dem driftfreien mit C-MOS-Logikelementen aufgebauten Regelgerät enthebt Sie von der Sorge über Nacheichungen.

Das nacheichfreie System der Differentialverwiegung garantiert eine immer gleichbleibende Dosiermenge, unabhängig von Verkrustungen in Ventilen, Viskositäts- und Temperaturänderungen, verschiedenen Schlupfverhältnissen in Pumpen und verschiedenen Druckverhältnissen.

Leserdienst 27

Oxford Vibratome

Das Oxford Vibratome gestattet eine vielseitige Anwendung im Schneiden von frischem oder fixiertem Gewebe. Das Prinzip beruht auf einer Vibration des Schnittmessers, so dass Gewebeproben ohne Einfrieren und Einbetten geschnitten werden können. Der Vorteil der Vibration liegt in der lateralen Verteilung der Schneidekraft. Um optimale Schnitte zu erhalten, lassen sich die Vibrationsamplitude des Messers, der Vorschub und der Schnittwinkel variieren. Die einfache Handhabung des Vibratomes, sowie die minimalen Unterhaltskosten machen dieses Gerät zu einer wertvollen Hilfe in den Anwendungsbereichen der Pathologie, Histochemie und Botanik. Weitere Anwendungsbereiche:

- Histochemische Enzyme
- Autoradiographie
- Gewebekulturen
- Insolierung spez. Enzyme
- Bestimmung von Mitosen bei Pflanzenwurzeln
- Fluoreszenz-Antikörper-Untersuchungen

Leserdienst 28

Perkin-Elmer UV-VIS-Zweistrahlspektrophotometer 557

Das neue Zweiwellenlängen-Spektrophotometer 557 ist eine Weiterentwicklung der

bewährten Vorgängertypen 156, 356 und 556. Erstmals werden bei diesem Photometertyp die Geräte- und Messvorgänge von einem Mikrocomputer gesteuert, überwacht und angezeigt. Vor allen Dingen in der Zweiwellenlängenphotometrie (Chance-Photometrie) werden dadurch erweiterte Anwendungsbereiche möglich. Automatische Basislinienkorrektur, Spektrensubtraktion, Mehrkomponentenanalyse, Derivativspektroskopie mit 1. bis 4. Ableitung, Datenspeicherung schneller Kinetik und Ausgabe zeitgedehnt und geglättet auf dem eingebauten XY-Schreiber sind nur einige der zahlreichen Funktionen, die der Mikrocomputer übernimmt.



Die Bedienung des Zweiwellenlängen-Photometers 557 erfolgt durch übersichtliche Funktionstasten und eine numerische Tastatur zur Eingabe der Parameter in den Mikrocomputer. Die eingegebenen Parameter, photometrischer Messwert und Wellenlängen werden auf einer 2 mal 4stelligen Digitalanzeige dargestellt. Bei Fehleingabe oder Funktionsstörungen erfolgt eine spezifische Fehleranzeige.

Optisch ist das Gerät mit zwei voneinander vollständig unabhängigen Gittermonochromatoren in Czerny-Turner Anordnung für den Wellenlängenbereich 190–900 nm ausgestattet. Max. Auflösung ist $0,3\text{ nm}$. Die Spalte sind kontinuierlich über den gesamten Bereich bis 10 nm verstellbar. Den automatischen Lampen- und Filterwechsel steuert der Mikrocomputer. Die Umschaltpunkte sind programmierbar.

Die photometrischen Bereiche sind in Stufen von $0,001$ Extinktion oder $0,1\%$ Transmission wählbar, wobei eine Nullpunktsunterdrückung in denselben Stufengrößen möglich ist. Das Gerät ist mit einem extrem grossen Probenraum ausgestattet, der von 4 Seiten zugänglich ist. Ein umfangreiches Zubehörprogramm umfasst nicht nur alle konventionellen spektroskopischen Anwendungsmöglichkeiten, sondern berücksichtigt auch die spezifische Zweiwellenlängen-Methodik.

Leserdienst 29

Universelles Steuergerät für Titrationen

Das neue Titriersteuergerät DK25 der Mettler Instrumente AG, CH-8606 Grei-

fensee, wird in Verbindung mit Einheiten des Titratorsystems Mettler DV/DK eingesetzt. Ein Mikroprozessor steuert als zentraler Rechnerbaustein die Dosierung des Titriermittels über eine direkt angeschlossene Motorkolbenbürette mit Hahnenmotor. Überdies übernimmt er die Auswertung der Messresultate. Neben vier Hilfsfunktionen (Dosieren, Lösen, Verdünnen, Bürettenvorbereitung) sind vier Standardtitrationen durch einen Schiebesealter wählbar:

Kontinuierliche (registrierende) Titration, Gleichgewichtstitration, Endpunkttitration und pH-Statierung. Mit dem Einschalten definiert das Gerät sämtliche Parameter einer Titration mit Standardwerten. Daraus resultieren einerseits die einfache Bedienbarkeit und andererseits kurze Titrierzeiten (typisch 1–2 Minuten). Trotzdem können auch speziellere Titrierprobleme gelöst werden, da die Möglichkeit besteht, die Parameter entsprechend zu verändern und anzupassen. Beim Anschluss einer elektronischen Waage wird das Titrierresultat direkt mit dem Probengewicht verrechnet. Der im DK25 integrierte Drucker protokolliert alle Resultate zusammen mit dem Datum und der Probenidentifikation.



Das Titriersteuergerät DK 25 zeichnet sich nicht nur durch ausserordentlich vielseitige Einsatzmöglichkeiten aus, sondern auch durch seinen interessanten Preis.

Leserdienst 37

Silberrückgewinnung und Beseitigung von Schadstoffen aus fotochemischen Abwässern

Abwässer aus Betrieben der fotochemischen Industrie, aus Fotolabors und Filmkopieranstalten enthalten eine Reihe von Schadstoffen, die im Rahmen der geltenden Bestimmungen vor dem Einleiten in Oberflächengewässer oder in die Kanalisation bis auf die zulässigen Restwerte beseitigt werden müssen. Zu diesen Schadstoffen ge-

hören z. B. Silber, das durch Komplexbildner in Lösung gehalten wird, und Sauerstoff verbrauchende Schwefelverbindungen wie Thiosulfat und Sulfid. Für die Beseitigung dieser Schadstoffe bietet der Geschäftsbereich Chemie der Degussa, Frankfurt am Main, gefahrlos zu handhabende Produkte an, deren Einsatz ohne grossen Aufwand vollautomatisch gesteuert werden kann.

Das in den Abwässern enthaltene Silber kann z. B. mit einer speziell für die Abtrennung von Schwermetallen aus komplexbildnerhaltigen Lösungen entwickelten Triazinverbindung ausgefällt werden, die von der Degussa in Form einer lagerstabilen, 15% igen wässrigen Lösung unter der Bezeichnung TMT 15 geliefert wird. Bei Abwässern aus Fixierbädern und Entwicklern, die keine starken Komplexbildner wie EDTA enthalten, genügt es, eine dem Silbergehalt entsprechende Menge TMT 15 unter Rühren zuzusetzen. Der sich bildende, schwer lösliche Niederschlag kann durch Filtration oder Sedimentation leicht abgetrennt werden. Er enthält etwa 10% Silber und wird von der Degussa zur Aufarbeitung übernommen. Die Vergütung entspricht dem Silberwert abzüglich der Aufarbeitungskosten und ist meist sehr viel höher als die Kosten, die durch den Einsatz des TMT 15 entstehen. Bei Abwässern mit starken Komplexbildnern gelingt die Ausfällung des Silbers mit TMT nur unter gleichzeitiger Zugabe einer wässrigen Eisenchloridlösung, die nach dem Abfiltrieren des Silberniederschlags unter Verwendung von Wasserstoffperoxid und Salzsäure wiedergewonnen und erneut eingesetzt werden kann.



Teilansicht der Silberelektrolyse im Metallwerk der Degussa, der grössten Edelmetallscheiderei des Kontinents. Hier wird das u. a. aus fotochemischen Abwässern wiedergewonnene Silber als Feinsilber abgeschieden.

Die in verbrauchten Fixierbädern enthaltenen Schwefelverbindungen Thiosulfat und Sulfid können mit Wasserstoffperoxid oxidiert werden. Aus dem Wasserstoffperoxid, das leicht zu dosieren und zu lagern ist, entsteht bei der Anwendung lediglich Sauerstoff, der die Oxidation der Schadstoffe bewirkt, und reines Wasser, so dass keine Aufsalzung des Abwassers eintritt. Das Sulfid wird direkt, das Thiosulfat über die Zwischenstufe des Tetrathionats zum Sulfat oxidiert und gleichzeitig eine im Zeichen des Umweltschutzes erwünschte deutliche Absenkung des CSB-Wertes des Abwassers erzielt. Durch die oxidative Zerstörung des Thiosulfat-Komplexes fällt das in den Bädern enthaltene Silber als schwer lösliches Gemisch von Silberoxid, Silberbromid und Silbersulfid aus. Nach Filtration oder Sedimentation kann der silberhaltige Schlamm der Degussa zur Aufarbeitung übergeben werden. Die Vergütung ist normalerweise auch hier deutlich höher als die Kosten, die durch die Behandlung der Fixierbäder mit Wasserstoffperoxid entstehen.

Mit Wasserstoffperoxid lassen sich aber auch andere Bestandteile von Fotoabwässern, z. B. Phenole, Hydrochinon oder Formaldehyd, oxidativ beseitigen, wenn man Eisen-(III)-Salze zugibt. Hierbei entstehen Dicarbonsäuren, die in einer nachfolgenden biologischen Kläranlage ohne Schädigung der Bakterienflora abgebaut werden. Neben den erwähnten silberhaltigen Schlämmen nimmt der Geschäftsbereich Edelmetall-Handel und -Scheidung der Degussa selbstverständlich auch elektrolitisch oder über Stahlwolle abgeschiedenes Silber sowie silberhaltige Produktionsrückstände der fotochemischen Industrie, z. B. Konfektionierungsabfälle, Ausschusschargen und Emulsionsreste aus der Film- und Fotopapierherstellung, zur Aufarbeitung an.

Leserdienst 38

Niveaumessung mit Ultraschall: sicher und genau

Modernste Digitaltechnik macht's möglich: Ein Ultraschall-Messinstrument zum berührungslosen Erfassen der Niveauhöhe in den verschiedensten Gefässen und mit den unterschiedlichsten Flüssigkeiten, das sehr genau misst, eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit aufweist und nicht driftet. Tatsächlich beeinflussen weder Temperatur-, Druck- und Dichteänderungen noch Fremdsignale die Messgenauigkeit des Mobrey Sensall Systems 8100, das von der Bestobell Mobrey AG, Birchenstrasse 46, 8600 Dübendorf, in der Schweiz angeboten wird.

Das Prinzip der Entfernungsmessung durch Schall oder Ultraschall ist bestens bekannt. Leider beeinflussen Temperatur und Luftfeuchtigkeit, Druck und Dichte die Geschwindigkeit der Schallwellen, und Tem-



peraturänderungen usw. machten bisherige Geräte ungenau. Das Mobrey Sensall System 8100 schaltet solche Einflüsse aus. Ein kleiner Stift ragt ins Schallrohr und wirft einen geringen Teil der abgestrahlten Ultraschallwellen zurück. Dieses Referenzsignal ist den gleichen Umgebungsbedingungen ausgesetzt wie das Hauptsignal, und sein zurückgelegter Weg ist ja bekannt. Es erlaubt somit ein dauerndes Kompensieren sich ändernder Umgebungsbedingungen. Des weiteren verhindert die starke Bündelung der Schallwellen Fehlsignale durch irgendwelche Hindernisse, z. B. Armaturen, und die digitale Informationsverarbeitung sorgt dafür, dass elektrische und akustische Signale, die nicht der Frequenz- und Impuls-Charakteristik der abgestrahlten Signale entsprechen, nicht angenommen werden.

Das Mobrey Sensall System 8100 bietet aber noch weitere Vorteile: 3 Messbereiche (1,5; 3,0 oder 6,0 m), wobei innerhalb des gewählten Bereiches nochmals gespreizt werden kann.

Nahbereichsanzeige, die anspricht, wenn die Flüssigkeit bis auf 89 mm an den Fühler steigen sollte (Notalarm), Echoverlustanzeige falls das Flüssigkeitsniveau für länger als 9 s unterhalb des erfassten Bereiches fällt, Stromausgang (0–20, 4–20, 1–5 oder 10–50 mA) zum Anschliessen von Fernanzeigen usw.

Einfache Montage und leichte Wartung.

Leserdienst 39

Industrielles Wasser-, Abwasser- und Recycling-Engineering

Im Investitionsgüter-Sektor gewinnt die Reinigung und Rückgewinnung von Gebrauchswasser immer mehr an Bedeutung. Aus diesem Grunde haben die bekannten Wasser- und Abwasser-Spezialisten der J&L Engineering (Lugano/Zürich/Mailand) ihre Niederlassung für die deutsche Schweiz von Embrach an die Stapferstrasse 31 in 8006 Zürich verlegt.

J&L Engineering für Beratung, Planung, Bau und Lieferung von individuellen Anlagen für industrielles Wasser-, Abwasser- und Recycling-Engineering haben u. a. bei der Firma Loro & Parisini in Mailand die Einrichtungen zur Reinigung und Rückgewinnung des Wassers einer Abluftwaschanlage aus den Spritzkabinen für schwere Baumaschinen kostengünstig gelöst. Durch eine zweckmässige Kreislaufführung des

Wassers wurden die Investitionen auf einen Bruchteil beschränkt und der Wasserverbrauch auf ein Minimum reduziert. Die kontinuierlich arbeitende, vollautomatische Anlage entnimmt dem Kreislauf der Gaswäsche einen kleinen Teilstrom und behandelt ihn nach chemischen Methoden. Das gereinigte Wasser wird nach der Behandlung in den Kreislauf zurückgeleitet und in der Abluftwäsche wieder verwendet. Basierend auf Laborversuchen und mit



J&L Gaswaschanlage mit Aufbereitungsbehälter für Chemikalien, Reaktor und Filterpresse

einer Simulation des dynamischen Verhaltens der gesamten Anlage konnte das Abwasserproblem verfahrenstechnisch optimal ausgelegt werden, so dass von den ca. 400 m³/h Wasser der Gaswaschanlage nur etwa 0,5 m³/h behandelt werden müssen. Die Anlage ist auch nach praktischen Gesichtspunkten gestaltet. Alles ist leicht zu beobachten, leicht zu erreichen und leicht zu bedienen, wobei 1–2 Wartungen monatlich genügen. Der auf der Abbildung sichtbare Aufbereitungsbehälter für Chemikalien, der Reaktor und eine kleine Filterpresse, benötigen zudem nur wenig Raum. Die Anlage wurde anfangs Jahr in Betrieb genommen und läuft seither einwandfrei.

Leserdienst 40

Neue Vertretung

Neu bei Multidata

Die Firma Multidata in Zürich hat ab sofort die Vertretung des gesamten Programmes der Firma Seibold Messgeräte (Wien) übernommen.

Das Programm umfasst zahlreiche pH-, Redox- und Leitfähigkeits-Messgeräte für

Labor und Industrie, Chlorierautomaten für Bäder sowie Elektroden, Armaturen, usw.

Die nach dem neuesten Stand der Technik auf Grund jahrzehntelanger Erfahrung konzipierten Geräte werden mit Erfolg beispielsweise in chemischen Prozessen, in der Nahrungsmittel-, Textil-, Zellstoff- und Papierindustrie, in der Abwasseraufbereitung, Metalloberflächenbehandlung, usw. eingesetzt.

Multidata bietet eine fundierte persönliche Kundenberatung und einen gut ausgebauten Service.

Leserdienst 41

Neue Firmenschriften

40 Jahre Faudi Feinbau GmbH

Am 18. November 1938 hat der Ingenieur und Erfinder Fritz Faudi die Faudi Feinbau GmbH in Oberursel für den Bau und Vertrieb von Industriefiltern gegründet. Faudi plant und baut Reinigungs- und Versorgungsanlagen für Kühlschmierstoffe und andere Industrieflüssigkeiten, insbesondere für die Oberflächentechnik sowie Emulsionstrennanlagen, ferner Filter/Wasserabscheider und Betankungsaggregate für Flugkraftstoffe und Filtersysteme für Umschlaglager, Raffinerien und petrochemische Anlagen.

Die Vermögensanteile sind voll im Besitz der Fritz-und-Margot-Faudi-Stiftung, die nach dem Ableben des Firmengründers und seiner Ehefrau durch testamentarische Bestimmung errichtet wurde. Stiftungszweck ist die finanzielle Unterstützung von Forschungsarbeiten der Technischen Hochschule Darmstadt zur Reinhaltung von Luft und Wasser und auf dem Gebiet der Ökonometrie.

Faudi Feinbau erreicht einen Jahresumsatz von 20 Mio. DM mit über 30% Exportanteil. Zum 40. Geburtstag hat Ralph Schneider eine Reportage geschrieben, die – reich illustriert mit fröhlichen Zeichnungen von E. Schreiber – kostenlos angefordert werden kann mit

Leserdienst 42

Die Bedeutung der Oberflächenchemie von Pigmentrussen

Im Rahmen der Schriftenreihe Pigmente hat die Degussa, Frankfurt am Main, eine überarbeitete Neuauflage des Heftes Nr. 59 mit dem Titel «Die Bedeutung der Oberflächenchemie von Pigmentrussen» herausgebracht. In dieser Broschüre (16 Druckseiten, 20 × 26 cm) werden nach einer allgemeinen Abhandlung des Themas typische Analysenwerte von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Russoberfläche beschrieben und Angaben zum Sitz dieser Gruppen gemacht. Weiterhin werden Zusammenhänge zwischen den anwendungstechnischen Eigenschaften und der Grösse dieser Gruppen erläutert. Die Bedeutung

der Ergebnisse für die Praxis wird in fünf Regeln zusammengefasst. Den Anhang der Broschüre bilden eine Übersicht über die physikalisch-chemischen Daten wichtiger Degussa-Russe und ein umfangreiches Literaturverzeichnis.

Leserdienst 47

Neue Beckman-Broschüre über Boden-pH

Eine neue 16seitige Broschüre in englischer Sprache (Bulletin 7247), die nützliche Informationen für Amateurgärtner, Zimmerflanzenzüchter und Landwirte enthält, ist von Beckman Instruments kostenlos erhältlich.

Diese Broschüre erläutert, was der pH-

Wert ist, warum der Boden pH-Wert wichtig ist, wie er die Löslichkeit von Bodennährstoffen und Düngemitteln sowie Pflanzenkrankheiten beeinflusst, und wie er zu messen und einzustellen ist.

Sechs Diagramme zeigen die günstigsten Boden-pH-Bereiche für verschiedene Pflanzengruppen: Rasendecken, Obstpflanzen, Blumenzwiebeln, Bäume, Sträucher, Weidegräser und Gemüse. **Leserdienst 48**

Neue Broschüre «Entwicklungsprodukte für 1978/79»

Ständig wachsende Anforderungen an die Produkteigenschaften, aber auch die Entwicklungen auf dem Gebiet der Ökologie,

stellen den Labor- und Betriebschemiker vor immer neue Aufgaben. Auf der Suche nach neuen Technologien und Verfahren könnte die Lösung in neuen Vor- und Zwischenprodukten zu finden sein. Hoechst bietet ein vielseitiges Sortiment aliphatischer und aromatischer Entwicklungsprodukte an, die in einer neuen Broschüre zusammengefasst wurden.

Das Vorwort ist in deutscher, englischer und französischer Sprache abgefasst. Die Produkte sind nach Stoffklassen geordnet. Ein Stichwortverzeichnis und ein Bruttoformelregister erleichtern die Suche.

Die Broschüre «Entwicklungsprodukte 1978/79» kann kostenlos angefordert werden mit: **Leserdienst 49**

Berichte, Informationen

Das Sandoz-Institut in Genf

Obwohl in den letzten Jahrzehnten die Medizin und Technik rasche Fortschritte erzielte, wurde mehr und mehr deutlich, dass rein biomedizinische Ansätze zur Krankheitsbekämpfung und Gesundheitsförderung nicht ausreichen. Daraus ergab sich die Forderung nach einer verstärkten Berücksichtigung der sozialen, wirtschaftlichen, umwelt- und verhaltensbedingten Faktoren, welche Gesundheit und Krankheit beeinflussen. Daneben gilt neuerdings das Augenmerk der Entwicklung von Organisations- und Verwaltungsmethoden, die in der Gesundheitspflege eingesetzt werden können. Diese grösseren Zusammenhänge müssen unbedingt aufgezeigt und hergestellt werden, wenn die im Bereiche der Gesundheitsversorgung geleistete Forschungsarbeit in der Biomedizin gewonnene Erkenntnisse optimal berücksichtigt werden soll.

Gründung 1974

Angesichts dieser Sachlage beschloss die Sandoz AG Ende 1974, das Sandoz-Institut für Gesundheits- und sozio-ökonomische Studien in Genf zu errichten. Trotz geringer finanzieller und personeller Mittel ist es diesem Institut in seiner bisherigen Tätigkeit gelungen, ein reichhaltiges Forschungsprogramm aufzubauen. Seine Aktivitäten entfaltet das Institut in enger Zusammenarbeit mit zahlreichen privaten und staatlichen Institutionen auf dem Gebiete des Gesundheitssektors, sowohl in der Schweiz wie auch in zahlreichen Industrie- und Entwicklungsländern. Die erzielten Ergebnisse beweisen, wie stark das Forschungsinstitut und die verschiedenen Gesundheitsbehörden an einer partnerschaftlichen Lösung gemeinsamer Probleme interessiert sind.

Ziele, Interessensgebiete und Aktivitäten

Die Ziele dieser Organisation umfassen die Verbesserung des Verständnisses innerhalb der pharmazeutischen Industrie für ihre

soziale, politische und wirtschaftliche Umwelt und für die gegenwärtigen und zukünftigen Bedürfnisse in der Gesundheitspflege. Wesentliche Punkte im Institutsprogramm sind ferner die Förderung der Forschungstätigkeit durch Einleitung, Unterstützung und Koordinierung bestimmter praxisorientierter Studien und die Verbesserung der Verständigung auf dem Gebiete der Gesundheitspflege. Nicht zuletzt gehören auch die Stimulierung bei der Suche nach neuen Problemlösungen auf dem Gebiete der Gesundheitspflege und die Beteiligung bei der Umsetzung von Forschungsergebnissen in die Praxis dazu. Im Hinblick auf diesen umfassenden Zielkatalog ist die Zusammenarbeit auf internationaler Ebene mit Gesundheitsbehörden, Vertretern der medizinischen Berufe, nationalen und internationalen Organisationen im Gesundheitssektor, Forschern und Forschungsinstituten sowie Berufsverbänden eine absolute Notwendigkeit.

Die Interessensgebiete des Sandoz-Instituts umfassen die sozialen und wirtschaftlichen Aspekte der Gesundheitspflege, die Bekämpfung von Krankheiten und die Förderung der Gesundheit unter Einbeziehung wichtiger medizinischer, sozialer, wirtschaftlicher und anderer Faktoren. Die Mitarbeiter des Instituts, welches der Direktion von Herrn R. Rigoni untersteht, befassen sich zudem mit den Problemen der Planung, Organisation, Leitung und Finanzierung der Gesundheitspflege. Probleme, die bei der Berufsausbildung im Sektor Medizin entstehen können sowie ethische, rechtliche Fragen und Informationsprobleme werden von ihnen behandelt. Neben dem Institutsdirektor, der das Arbeitsgebiet Recht betreut, bearbeiten zwei weitere Mitarbeiter die Gebiete Medizin (Ph. Selby) und Wirtschaft (A. Griffiths). Ihre Funktion besteht im wesentlichen in der Stimulierung, Organisation, Koordination und Betreuung von Forschungsarbeiten auf

den erwähnten Bereichen. Daneben betreut jeder Mitarbeiter eigene Arbeits- und Forschungsgebiete und -tätigkeiten, deren Ergebnisse in zahlreichen Publikationen ihren Niederschlag finden.

Die Forschungsaktivitäten des Instituts im Rahmen von Tagungen, Forschungsarbeiten und Publikationen beruhen auf einer interdisziplinären Suche nach neuen Lösungen und einer umfassenden Zusammenarbeit mit Sachverständigen verschiedenster Fachrichtungen. Beteiligt sind heute Universitäten, Forschungsinstitute, Krankenhäuser, Gesundheitsbehörden und Gesundheitsministerien. **IC**

Für Versachlichung der Fluorkohlenwasserstoff-Diskussion

Für eine Versachlichung der Diskussion um Fluorkohlenwasserstoffe, die unter anderem als Treibmittel für Sprays verwendet werden, hat sich der Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Professor Dr. Ernst Biekert, in einem Schreiben an den Bundesminister des Innern, Gerhard Rudolf Baum, ausgesprochen. Die Fluorkohlenwasserstoff/Ozon-Hypothese ist seit längerer Zeit weltweit Gegenstand wissenschaftlicher wie auch politischer Diskussionen. Fluorkohlenwasserstoffe werden, soweit sie in die Stratosphäre gelangen, dort durch UV-Strahlung photochemisch zersetzt («photolysiert»). Die dabei entstehenden Chloratome sollen nach Modellrechnungen eine deutliche Abnahme der Konzentration des stratosphärischen Ozons bewirken. Langfristig soll die Erdatmosphäre dadurch für UV-Strahlen durchlässiger werden; das wiederum könnte unter anderem eine Erhöhung der Zahl von Hautkrebserkrankungen zur Folge haben. Professor Biekert stellt in seinem Schreiben an den für Umweltfragen zuständigen Bundesinnenminister fest, dass es sich hier um eine Hypothese handelt, die bisher

zwar nicht widerlegt sei; umgekehrt sei jedoch die Kette der Beweise lückenhaft. Auch bestünden in einigen wichtigen Punkten erhebliche, nicht erklärbare Diskrepanzen zwischen den Voraussagen der Modellrechnungen und den Messungen in der Stratosphäre. Insbesondere die quantitativen Annahmen der Hypothese seien nach neueren wissenschaftlichen Erkenntnissen in Zweifel zu ziehen. Unterlagen darüber hat Biekert seinem Brief beigelegt. Der GDCh-Präsident stellt fest, dass diese wissenschaftliche Kontroverse kein Anlass zu verfrühten politischen Entscheidungen sein dürfte, selbst wenn andere Länder bereits so verfahren. Zur Zeit werde mit aufwendigen Forschungsprogrammen an der wissenschaftlichen Klärung der Hypothese gearbeitet. Der GDCh-Präsident bietet dem

Minister und seinen mit der Thematik befassten Mitarbeitern die volle Unterstützung fachkundiger Mitglieder seiner Gesellschaft und die Übermittlung der zum Verständnis des Problems notwendigen wissenschaftlichen Literatur an.

Biekert sieht in dem Fall Fluorkohlenwasserstoffe, wie es in dem Brief an Minister Baum heisst, ein Beispiel für den Trend, gesetzliche Massnahmen gegen bestimmte chemische Stoffe auch dann schon zu treffen oder zumindest in Erwägung zu ziehen, wenn einerseits fundierte wissenschaftliche Erkenntnisse noch nicht vorliegen und andererseits nachweislich ausreichend Zeit für eine sorgfältige wissenschaftliche Prüfung zur Verfügung steht. Das ist bei den Fluorkohlenwasserstoffen durchaus der Fall. Von «Gefahr im Verzuge» kann hier

um so weniger gesprochen werden, als es sich einmal um ein ausgesprochenes Langzeit-Problem handelt und zum anderen begrenzte nationale Massnahmen ohne entsprechende internationale Abmachungen auch nur eine sehr begrenzte Wirkung entwickeln könnten.

Die GDCh fühlt sich, wie ihr Präsident betont, als wissenschaftliche Gesellschaft von ihrem neutralen Standort aus legitimiert, zu solchen Tendenzen Stellung zu nehmen. Sie beobachtet mit Sorge, wie immer häufiger subjektiv verzerrte, dramatisierende Berichte über Teilergebnisse wissenschaftlicher Forschungen in Massenmedien zu Verbotsforderungen von Verbraucher- und Umweltgruppierungen und damit zu Aktivitäten im politischen Raum führen.

GDCh

Chemie-Wirtschaft

Luwa und Struthers schliessen USA Lizenzvertrag

Luwa AG, Zürich, erteilt an Struthers Scientific Corporation, USA, die Lizenz für Fertigung und Vertrieb der Luwa Deko Technologie in USA, Kanada und Mexiko. Ein wichtiger Teil dieser Technologie ist der Luwa Deko Verdampfer, wie er sich zur Aufarbeitung und Dekontaminierung von kontaminiertem Wasser in Kernkraftwerken in Europa bereits über Jahre im Betrieb bewährt hat. Erreichte Dekontaminierungsfaktoren liegen bei 10^7 bis 10^9 . Die Lizenzvergabe basiert auf Know-How, das von der Luwa-SMS GmbH, BRD, erarbeitet wurde, und ist durch Referenzanlagen erhärtet, die an KWU, Elektrowatt und andere geliefert wurden. Der Lizenzvertrag ermöglicht es Struthers Scientific Corp. im Markt USA, Kanada und Mexiko ihr eigenes Programm des Nuklear-Apparatebaues mit dieser Luwa Technologie abzurufen und zu erweitern.

Instrumatic SA Genève in neuen Räumlichkeiten

Aufgrund des erfreulichen Geschäftsganges wird das «Büro Suisse Romande» der Instrumatic AG in grössere Räumlichkeiten verlegt.

Die neue Adresse und Telefon-Nr. lauten: Instrumatic SA, rue de Montchoisy 20, 1207 Genève, Tel. 022 360830.

Das Büro in der deutschen Schweiz wird durch diesen Umzug nicht tangiert und verbleibt in 8803 Rüschlikon (Tel. 01 724 14 10).

Hewlett-Packard senkt Taschenrechner-Preise

Die Preise auf allen Hewlett-Packard-Taschenrechnern sind aufgrund des andauernden tiefen Dollar-Kurses drastisch gesenkt worden.

Nach der Einführung der neuen Serie E sind nun auch HP-Rechner für knapp über Fr. 100.- erhältlich. Die Modelle der neuen Serie eignen sich speziell für Schüler und Studenten.

HP67 und HP97, die beiden vollprogrammierbaren Geräte sind ebenfalls wesentlich günstiger geworden. Bei Fr. 925.- (HP67) und Fr. 1550.- (HP97) wird nun manchem interessierten Käufer der Entscheid wesentlich leichter fallen.

Hüls übernimmt Chemie-Produktionsstätten der Veba

Im Rahmen der Neuordnung der Chemieaktivitäten innerhalb des Veba-Konzerns werden die Sparten Organika, Anorganika und Kunststoffe der Veba-Chemie AG auf Hüls übertragen. Dabei handelt es sich im einzelnen um die Werke Herne, Bottrop, Langelsheim, Embsen und Brunsbüttel. Die Übernahmen sollen zum 31. 12. 1978/1. 1. 1979 durch Kauf wirksam werden.

Die Produktionsbetriebe in Herne und Bottrop erzeugen organische Produkte, darunter auch wichtige Grundstoffe für die Produktion in Marl. Ausserdem werden in Anlagen von Herne und Bottrop anorganische Produkte hergestellt, die für die Düngemittelerzeugung bestimmt sind.

Das in der Nähe von Goslar, in Langelsheim, gelegene Werk produziert Stickstoffdünger. Auch die in Norddeutschland zu übernehmenden Werke in Embsen bei Lüneburg und in Brunsbüttel erzeugen Düngemittel. In Brunsbüttel wurde in den letzten Jahren mit einem erheblichen Investitionsaufwand ein Harnstoffwerk im Verbund mit einem Ammoniakwerk errichtet. Das Harnstoffwerk steht kurz vor der Betriebsaufnahme.

Neu in den Beteiligungsbereich werden aufgenommen: ein 50%iger Anteil an einem Gipswerk in Embsen;

eine 60%-Beteiligung am Ammoniakwerk Brunsbüttel, das im Oktober 1978 zu produzieren begann;

50% der Anteile an der Gewerkschaft Victor, Castrop-Rauxel, die Stickstoffdünger herstellt;

50% des Stammkapitals an der Phenolchemie GmbH, Gladbeck;

100% des Aktienkapitals der Ruhrstickstoff AG, Bochum, der Vertriebsgesellschaft für Düngemittel und andere organische Produkte.

Daneben erfolgen noch einige Übernahmen von Anteilen an kleineren Gesellschaften, die vorwiegend im Vertriebsbereich tätig sind.

Ausserdem werden Veba-Chemie-Anteile an bereits bestehenden Hüls-Beteiligungen erworben, so dass nachstehende Gesellschaften voll in Hüls-Eigentum übergehen werden:

Vestolen GmbH, Gelsenkirchen-Buer, Schoeller GmbH & Co. KG, Göttingen, Kunststoffwerk Höhn GmbH, Höhn, Faserwerk Bottrop GmbH, Bottrop.

Umsatz und Produktion der schweizerischen chemischen Industrie im Jahre 1978

Umsatz 1978: + 1,5%, aber weiterhin abnehmende Zuwachsraten

Der Umsatzindex der chemischen Industrie der Schweiz hat 1978 einen durchschnittlichen Indexstand von 116,5 Punkten erreicht (Basis: Durchschnitt 1975 = 100), was einer geringen Zunahme um 1,5% gegenüber dem Vorjahreswert entspricht. 1977 hatte die Steigerung noch 3,4% betragen.

Aus den von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) vierteljährlich errechneten Indexwerten geht hervor, dass die erneute Verlangsamung der Umsatzentwicklung auch in den Quar-

talszahlen ihren Niederschlag gefunden hat. Im traditionell umsatzstarken ersten Quartal stieg 1978 der Umsatzindex gegenüber dem Vorjahresquartal um 2,7% und gegenüber dem schwachen vierten Quartal 1977 gar um 25,6%. Im zweiten Quartal 1978 hingegen setzte eine Änderung ein, die bis zum Jahresende andauerte, indem der Umsatzindex gegenüber den vorangegangenen Quartalen Rückschläge von 7,5%, 8,1% bzw. 2,1% erlitt und im vierten Quartal 1978 noch einen Wert von 107,5 Punkten aufwies. Im Vorjahresvergleich ging der Umsatzindex im zweiten Quartal 1978 um 2,2% zurück; im dritten und vierten Quartal nahm er wieder leicht um 1,3% bzw. 4,5% zu.

Eine ungünstige Umsatzentwicklung wies 1978 z.B. auch die deutsche chemische Industrie – ein wichtiger Konkurrent der Schweizer Chemie – auf. Der Anstieg der Chemieumsätze machte nur noch 2,5% aus, ein deutlicher Hinweis auf die auch dort ungünstige Preisentwicklung, doch ist im Ländervergleich die Umsatzzunahme für die Schweiz mit 1,5% 1978 noch unbefriedigender ausgefallen.

Die abnehmenden Zuwachsraten der Chemieumsätze im Jahre 1978 reflektieren eindeutig die verschlechterte Situation auf dem Währungssektor – insbesondere die massive Verzerrung des Verhältnisses SFr./DM und SFr./US-\$ –, welche für die Schweizer Wirt-

schaft und damit auch für die Chemie 1978 Problem Nummer 1 blieb (in den von der SGCI errechneten Umsatzwerten sind die in der Schweiz und von der Schweiz aus erzielten Verkäufe enthalten). Klar festzustellen bleibt, dass die leicht erhöhten Umsätze keine positiven Rückschlüsse auf die Ertragslage der Unternehmungen der chemischen Industrie erlauben. Aus den bis heute vorliegenden Unternehmenskennziffern geht nämlich eindeutig hervor, dass sich in den meisten Fällen die Erträge gegenüber 1977 stark zurückgebildet haben.

Produktion 1978: + 3,9%, leichte Zunahme
Der von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) berechnete Produktionsindex erreichte 1978 einen durchschnittlichen Stand von 215,9 Indexpunkten (Basis: 1965 = 100), was einer leichten Zunahme um 3,9% gegenüber dem Vorjahr entspricht. 1977 hatte der Produktionsindex gar einen leichten Rückgang um 0,5% aufgewiesen, nachdem er 1976 gegenüber dem Rezessionsjahr 1975 um erhebliche 20,3% zugenommen hatte. Aus den vierteljährlich von der SGCI errechneten Indexwerten lässt sich ablesen, dass die 1978 erbrachte Produktionsleistung erheblichen Schwankungen unterlag. So stieg im ersten und zweiten Quartal 1978 gegenüber dem Vorquartal die Produktion der Schweizer Chemie um 5,8% bzw.

5,6%, erlitt im 3. Quartal einen erheblichen Rückschlag von 12,6%, um im vierten Quartal wieder leicht um 3,8% anzusteigen. Damit lag im vierten Quartal 1978 der Produktionsindex wieder auf dem Niveau des Indexes des dritten Quartals 1977. Im Vergleich zu den Vorjahresquartalen entwickelte sich die Produktion in ähnlicher Weise: Den merklichen Zunahmen um 11,1% bzw. 7,3% im ersten und zweiten Quartal 1978 folgte ein leichter Rückschlag um 4,0% im dritten und ein geringer Anstieg um 1,3% im vierten Quartal.

Im vierten Quartal 1978 erreichte der Produktionsindex der Schweizer Chemie einen Stand von 210,1 Punkten. Wie erwähnt, betrug die Zunahme gegenüber dem Vorquartal 3,8% und gegenüber der entsprechenden Vorjahresperiode 1,3%. Verglichen mit dem vierten Quartal 1977 hat die Farbstoff- und Sprengstoffproduktion stark zugenommen. Allerdings ist zu bemerken, dass beide Sparten im Vergleichsquartal 1977 hohe Produktionseinbussen erlitten hatten und somit das gute Ergebnis zum Teil statistisch bedingt ist. Eine erhebliche Produktionssteigerung wiesen auch die Applikationsmittel sowie die Kunststoffe auf. Die Anorganika/Organika, Riech- und Aromastoffe, Lacke und Farben sowie in erheblich geringerem Masse die Seifen und Waschmittel verzeichneten in der Berichtsperiode ebenfalls einen Zuwachs. IC

Umsatz- und Produktionsindex der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Jahr		Umsatzindex (Basis: Durchschnitt 1975 = 100)	Veränderung gegenüber Vorjahres- quartal in %	Veränderung gegenüber Vorquartal bzw. Vorjahr in %	Produktions- index (Basis: 1965 = 100)	Veränderung gegenüber Vorjahres- quartal in %	Veränderung gegenüber Vorquartal bzw. Vorjahr in %
1974	1. Q.	120,8			217,9	+ 15,6	+ 6,9
	2. Q.	122,0		+ 1,0	213,4	+ 13,3	- 2,1
	3. Q.	110,9		- 9,1	201,8	+ 8,0	- 5,4
	4. Q.	98,5		- 11,1	186,3	- 8,7	- 7,7
1974	Total	113,0			204,9		+ 6,7
1975	1. Q.	110,8	- 8,3	+ 12,5	176,5	- 19,0	- 5,3
	2. Q.	101,0	- 17,2	- 8,9	171,8	- 19,5	- 2,7
	3. Q.	88,3	- 20,3	- 12,6	162,5	- 19,5	- 5,4
	4. Q.	99,9	+ 1,4	+ 13,1	183,4	- 1,6	+ 12,9
1975	Total	100,0		- 11,5	173,6		- 15,3
1976	1. Q.	116,5	+ 5,1	+ 16,6	205,4	+ 16,4	+ 12,0
	2. Q.	114,8	+ 13,7	- 1,4	206,2	+ 20,0	+ 0,4
	3. Q.	104,8	+ 18,6	- 8,8	210,8	+ 29,7	+ 2,2
	4. Q.	108,2	+ 8,4	+ 3,3	213,3	+ 16,3	+ 1,2
1976	Total	111,1		+ 11,1	208,9		+ 20,3
1977	1. Q.	125,8	+ 8,0	+ 16,2	197,4	- 3,9	- 7,5
	2. Q.	122,2	+ 6,4	- 2,8	215,8	+ 4,6	+ 9,3
	3. Q.	108,5	+ 3,5	- 11,2	210,7	± 0,0	- 2,3
	4. Q.	102,8	- 5,0	- 5,2	207,4	- 2,8	- 1,6
1977	Total	114,8		+ 3,4	207,8		- 0,5
1978	1. Q.	129,2	+ 2,7	+ 25,6	219,3	+ 11,1	+ 5,8
	2. Q.	119,5	- 2,2	- 7,5	231,6	+ 7,3	+ 5,6
	3. Q.	109,9	+ 1,3	- 8,1	202,4	- 4,0	- 12,6
	4. Q.	107,5	+ 4,5	- 2,1	210,1	+ 1,3	+ 3,8
1978	Total	116,5		+ 1,5	215,9		+ 3,9

Stellenanzeigen

Da der bisherige Amtsinhaber die Altersgrenze erreicht, ist auf Beginn des Wintersemesters 1979/80 an der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg i. Ü. die Stelle eines

Ordinarius für organische Chemie

eventuell verbunden mit der Direktion des Instituts für organische Chemie, neu zu besetzen.

Bewerber werden gebeten, ihren Lebenslauf mit wissenschaftlichem Werdegang und bisheriger Tätigkeit, Schriftenverzeichnis und Auswahl wichtiger Publikationen bis zum **1. Juni 1979** zu senden an:

**Prof. F. P. Emmenegger, Dekan der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen
Fakultät, Universität, Pérolles,
CH - 1700 Freiburg**

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)

Anzeigenschluss ist jeweils 14 Tage vor Erscheinen
(gewöhnlich am 1. des Monats)

Weitere Auskünfte erteilen Ihnen gerne die Sachbearbeiter.



BAG Brunner Verlag AG, Postfach
8036 Zürich, Tel. 01 242 73 30

Ingenieurschule Biel

Höhere Technische Lehranstalt des Staates Bern (HTL)

Auf den 1. November 1979 ist eine

Hauptlehrstelle für Chemie und Werkstoffe

(metallische und organische)

zu besetzen.

Interessenten mit abgeschlossener Hochschulausbildung, mehrjähriger Industrieerfahrung und der Fähigkeit, Unterricht in deutscher und französischer Sprache zu erteilen, sind eingeladen, die für die Bewerbung notwendigen Unterlagen beim Direktionssekretariat schriftlich anzufordern.

Die Bewerbungen sind bis 30. April 1979 der Direktion der Ingenieurschule Biel, Quellgasse 21, 2500 Biel 3, einzureichen.

Ingenieurschule Biel

Die Direktion

Forschung, Wissenschaft

Valenzisomere aromatischer Systeme Über die Chemie des Benzvalens*

Ulrich Burger**

Département de Chimie Organique, Université de Genève, Genève

Abstract

A short account of the more recent chemistry of benzvalene is provided with the exclusion however of photochemical processes. In the first part we report on the lithiumorganic synthesis of benzvalene and a series of closely related compounds. The mechanism, scope, and limitations of the "Katz reaction" are discussed. Thereafter we review briefly the electrophilic additions of benzvalene. Distinction is made between those occurring with conservation of the bicyclobutane unit and those accompanied by skeletal rearrangement. The subsequent section is dedicated to the transition metal catalyzed benzvalene $\rightarrow$ fulvene rearrangement and to the benzvalene automerization reaction. The final paragraph comments on the C-H acidity and the related ^{13}C - ^1H coupling constants of benzvalene and a few similar valenes.

Benzvalen (**1**), das Vinyloge des Tetrahedrans wurde erstmals 1967 von Wilzbach, Ritscher und Kaplan als Photoisomeres des Benzols nachgewiesen [1,2]. Anfang der siebziger Jahre berichtete Katz dann über eine ergiebige lithiumorganische Synthese, die Benzvalen im präparativen Massstab zugänglich machte [3]. Naturgemäss führte das zu einer stürmischen Entwicklung der chemischen, physikalischen [4] und theoretischen Studien [4, 5], so dass **1** heute der am besten untersuchte nicht-aromatische $(\text{CH})_6$ Kohlenwasserstoff ist [6].

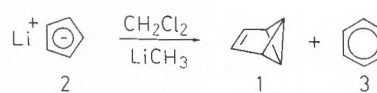
Wir wollen hier einen Einblick in die Vielfalt der Chemie des Benzvalens geben, wobei Aspekte, die in bezug zu unseren eigenen Arbeiten stehen, naturgemäss stärker betont sind, während andere, und das gilt insbesondere für die photochemischen Untersuchungen [2, 7], gänzlich ausgeklammert werden mussten. Im einzelnen werden wir auf die lithiumorganische Synthese von **1** und einiger nahe verwandter Verbindungen eingehen, dann ein Bild der Additionsreaktionen des Benzvalens skizzieren, auf thermische und Übergangsmetall-katalysierte Umlagerungen zu sprechen kommen, um schliesslich kurz auf die C-H Acidität zu verweisen.

* Vorgetragen anlässlich der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 20./21. Oktober 1978 in Bern

** Dr. U. Burger, Département de Chimie Organique, Université de Genève, 30, Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4

Bildungsreaktionen

Wie eingangs erwähnt, erfolgte der entscheidende Durchbruch in der präparativen Darstellung von **1**, als Katz [3] zeigen konnte, dass Lithiumcyclopentadienid (**2**) mit dem carbenoiden System Dichlormethan/Alkylolithium vornehmlich zu Benzvalen (45%) reagiert. Einziges Nebenprodukt ist Benzol (18%) (Schema 1).



Schema 1

Dieses Reaktionsprinzip, das wir im Folgenden als Katz-Reaktion bezeichnen wollen, hat seither Anwendung auf eine Reihe weiterer aromatischer oder einfach konjugierter Anionen gefunden. Bekannte Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei auch einige mechanistisch signifikante Grenzfälle (9-11) aufgenommen wurden.

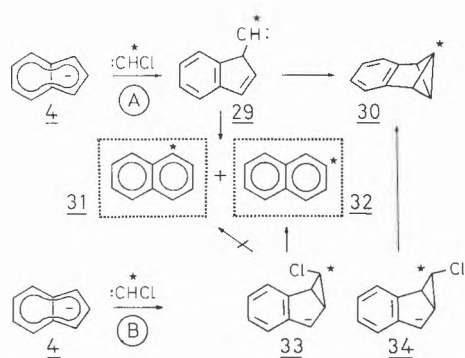
Wie die Beispiele **2** sowie **4-7** zeigen, kommt es dann zur Bildung der Bicyclobutaneinheit und damit zu einer Verbindung vom Benzvalentypus, wenn dem aromatischen Ausgangsanion ein fünf- oder sechsgliedriger Ring zugrunde liegt. Neben dem Valen tritt die dazu isomere aromatische Verbindung auf, aber kein *exo*-Methylderivat. Andererseits belegt die Tabelle 1, dass Aromatizität des Ausgangsanions weder ein ausreichendes (Beispiel **11**), noch ein notwendiges (Beispiel **9**) Kriterium für die Bildung der Bicyclobutaneinheit ist.

Einzelheiten über den Mechanismus wurden durch Markierungsexperimente bei der Katz-Reaktion des Indenylanions (**4**) enthüllt [14]. So entsteht aus **4** beim Umsatz mit CD_2Cl_2 /Butyllithium neben dem 1-D-Benzobenzvalen (**30**) sowohl α - (**31**) als auch β -Deuteronaphthalin (**32**) (Schema 2).

Da nun Benzobenzvalen thermisch nicht in Naphthalin sondern in Benzofulven übergeht (vide infra), liegen in den isotopomeren Naphthalinmolekülen des Schemas 2 Originalprodukte der Katz-Reaktion vor. Das

Tabelle 1: Reaktionen aromatischer oder einfach konjugierter Anionen mit Dichlormethan/Alkylolithium

ANION	PRODUKTE	REF.
	45 % 18 %	[3a]
	10 % 18 %	[3a]
	15 % 41 %	[8]
	45 % 11 %	[9]
	23 % 3.8 % 11 %	[10]
	8 %	[11]
	6 % 1 % 30 %	[12 a, b]
	55 %	[12a]
	35 % 5 %	[13]



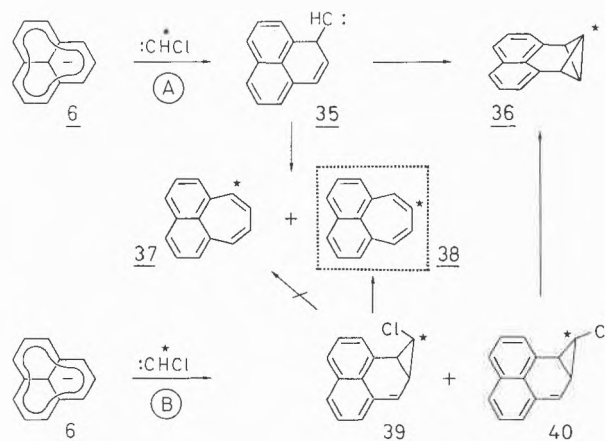
Schema 2

(* = DEUTERIUM)

erlaubt den Schluss, dass das Indenylanion primär mit dem aus Dichlormethan/Butyllithium gebildeten Monochlorcarben (oder Carbenoid) unter Bildung des *exo*-cyclischen Carbens 29 reagiert. Das heisst, von den drei neuen CC-Bindungen der Bicyclobutaneinheit in 30 werden zunächst nur eine, und dann im cheletropen Ringschluss die beiden verbleibenden gebildet (Weg A des Schemas 2). Konkurrierend mit der Bildung von 30 führt die 1.2-Vinylverschiebung von 29 aus zum β -Deuteronaphthalin (32), während die 1.2-Phenylver-

schiebung α -Deuteronaphthalin (31) ergibt. Eine einleitende Chlorocyclopropanierung zu 33 und 34, entsprechend dem Weg B des Schemas 2, kann diesen Markierungsbefund nicht erklären, da dann nur 32, aber kein 31 auftreten sollte.

Die Vermutung liegt nahe, dass auch die anderen *Katz*-Reaktionen der Tabelle 1 analog dem hier für das Indenylanion skizzierten Reaktionsweg A über ein *exo*-cyclisches Carben verlaufen. Es sei allerdings nicht verschwiegen, dass zumindest in einem Fall der Chlorocyclopropanierungsmechanismus aufgrund der Markierungsexperimente nicht ausgeschlossen werden konnte. So entsteht bei der *Katz*-Reaktion des Phenalenylanions (6) mit CD_2Cl_2 neben dem Bicyclobutanderivat (36) stereospezifisch β -Deutero-pleiadien (38) (Schema 3) [9]; selbst mit der Deuterium-NMR-Spektroskopie [15] liess sich kein α -Isotopomeres (37) mehr nachweisen [12c]. Andererseits beruhigt es aber, dass aus dem Benzophenalenylanion (7) zwei verschiedene Benzopleiadiene (19 und 20) entstehen (Tabelle 1) [10]. Dieser Befund, und ebenso die Bildung der *exo*-Methylenverbindungen 24 und 25, wäre schwerlich ohne die Zwischenstufe der entsprechenden *exo*-cyclischen Carbene zu verstehen [16].

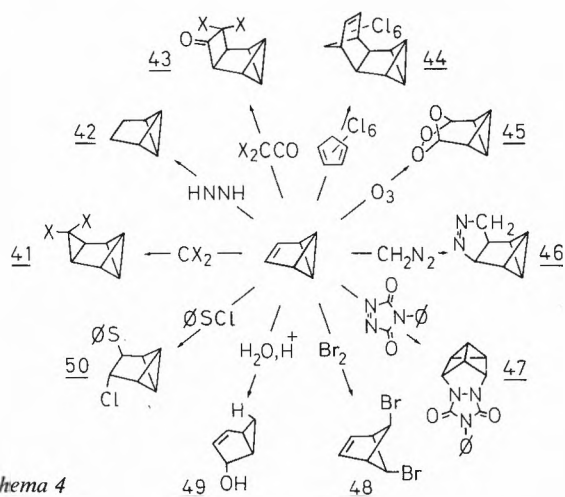


Schema 3

Additionsreaktionen des Benzvalens

Übereinstimmend mit dem Photoelektronenspektrum [4a] sagen alle quantenmechanischen Rechenverfahren [5] vorher, dass das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des Benzvalens weitgehend π -Charakter aufweist. Damit sollten Frontorbital-kontrollierte elektrophile Additionen an der olefinischen Doppelbindung von 1 erfolgen. In der Tat sind vornehmlich dank der Arbeiten von *Christl* [17] zahlreiche unpolare, pericyclische und cheletrope Prozesse bekannt geworden, bei denen Benzvalen einfach als hochreaktives Olefin unter Erhalt der Bicyclobutaneinheit reagiert. Stark polare und ionische Additionen dagegen verlaufen überwiegend unter Skelettumlagerung, wobei der einleitende Angriff des Elektrophils aber immer noch bevorzugt an der Doppelbindung erfolgt.

Im Schema 4 ist eine repräsentative Auswahl bekannter Reaktionen wiedergegeben, wobei im oberen Halbkreis unpolare Prozesse und darunter ionisch verlaufende Additionen angegeben sind.



Schema 4

Halocarbone reagieren glatt mit **1** zu den Tetracycloheptanen (**41**) [17a]. Ebenso wie bei diesen Reaktionen bleibt die Bicyclobutaneinheit des Benzvalens auch bei der Diimin-Reduktion intakt (**42**) [17b]. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass Übergangmetall-katalysierte Hydrierungen von **1** zu Methylcyclopentan führen. Wie wir weiter unten zeigen werden, geht das auf eine vorgelagerte Benzvalen → Fulven Umlagerung zurück [18]. Benzvalen reagiert wiederum klassisch mit Dichlorketen (**43**) [19] und elektronenarmen Dienen (**44**) [17c]. Darüber hinaus sind auch zahlreiche 1,3-dipolare Cycloadditionen untersucht worden (z. B. **46**) [17c]. Selbst bei der Ozonolyse bleibt das Bicyclobutanskelett intakt, wenn das Ozonid auch nicht – wie im Schema 4 vereinfachend geschrieben (**45**) – monomer, sondern polymer ist [17b]. Wie oben erwähnt, verlaufen polare Additionen meist unter Skelettumlagerung. So reagiert **1** mit 4-Phenyltriazolindion zu **47**, der Schlüsselverbindung der Prismansynthese [20a]. Ähnliche Reaktionen sind für die Addition des Chlorosulfonylisocyanats beschrieben worden [20b]. Die Bromierung von **1** ist nicht, wie man aufgrund der Struktur des Produktes (**48**) annehmen könnte, eine einfache Addition an die Bicyclobutaneinheit, sondern wird, wie Markierungsexperimente zeigten, ebenfalls am π -System von **1** eingeleitet [20c]. Ähnliches gilt möglicherweise für die Protonierung [3a, 21] und Oxymerkurierung [22] von **1**. Schliesslich sei auf den interessanten Fall der *trans*-Additionen von Sulfensäurechloriden (**50**) und Schwefeldichlorid an das π -System von **1** hingewiesen, die trotz der ionischen Natur der Prozesse nicht zur Skelettumlagerung führen [20b]. Grund hierfür ist die Tatsache, dass die intermediären Episulfoniumionen stabil sind und keiner spontanen *Wagner-Meerwein* Verschiebung unterliegen.

Jedes der im Schema 4 gezeigten Addukte hat seinerseits natürlich wiederum eine eigenständige Chemie, auf die wir hier nicht eingehen können. Man erkennt aber auch ohne dies, dass sehr mannigfaltige Synthesen ihren Ausgang vom Benzvalen nehmen können.

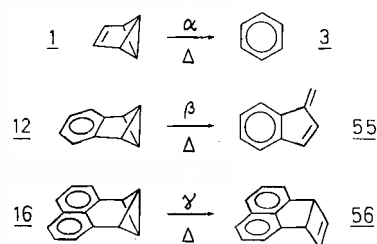
Thermische und katalysierte Umlagerungen

Neben den vorstehend geschilderten Additionen, die überwiegend Reaktionen der Doppelbindung sind, können **1** und seine Analogen Umlagerungen eingehen, die ihrerseits in enger Beziehung zu denjenigen des Bicyclobutans [23] stehen. Betrachtet man einmal die thermodynamischen Verhältnisse der in diesem Zusammenhang relevanten C_6H_6 -Verbindungen, wobei zur Orientierung und in Ermangelung eines vollständigen experimentellen Satzes die nach der MINDO-3 Methode berechneten Bildungswärmen zugrunde gelegt seien [24] (Tabelle 2), so wird ersichtlich, dass **1** zwar thermodynamisch stabiler als Prisman (**51**) und das (unbekannte) Bicyclopropenyl (**52**), aber energiereicher als Dewar-benzol (**53**), Fulven (**54**) und natürlich Benzol (**3**).

Tabelle 2: Nach der MINDO-3 Methode berechnete Bildungswärmen (ΔH_f [kcal/mol]) einiger C_6H_6 -Verbindungen [24].

51	52	1	53	54	3
128.9	124.2	114.1	98.7	68.2	28.8

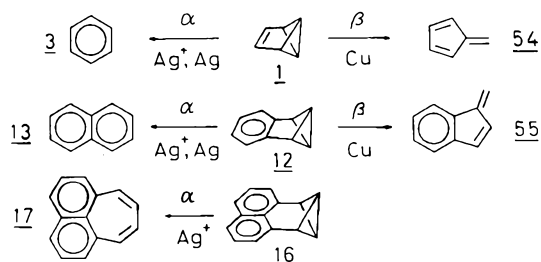
Beschränken wir unsere Betrachtungen auf die hier genannten Isomeren, so sind bei exergonischen Umlagerungen von **1** allenfalls die drei zuletzt genannten Verbindungen zu erwarten. Die entsprechenden Prozesse werden einem Terminologievorschlag von *Paquette* folgend [25] als α -Umlagerung (**1** → Benzol), β -Umlagerung (**1** → Fulven) und γ -Umlagerung (**1** → Dewarbenzol) bezeichnet, wobei vorweggenommen sei, dass letztere für den Grundkörper (**1**) unbekannt ist. Thermisch geht **1** in Benzol über [3, 26]. Das ist vielleicht weniger trivial, als es erscheinen mag, denn bereits beim Benzobenzvalen (**12**) tritt thermisch keine Aromatisierung mehr ein, sondern β -Umlagerung zum Benzofulven (**55**) [3a]. Das verwandte Tricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]hepta [*de*]naphthalin (**16**) schliesslich bildet bei der Thermolyse in einer γ -Umlagerung ein Cyclobutenderivat (**56**) [9] (Schema 5).



Schema 5

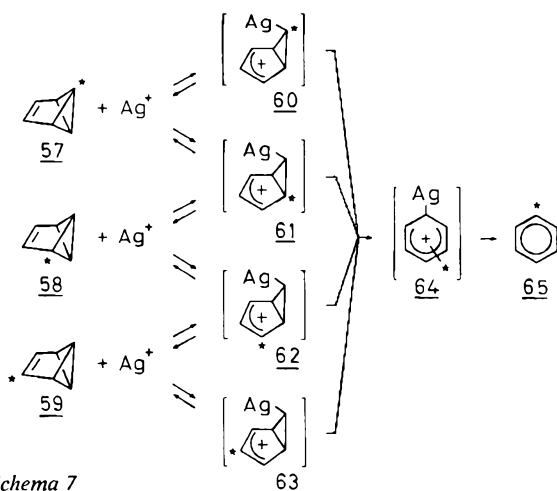
Diese wenigen Beispiele mögen illustrieren, dass die thermischen Umlagerungen keineswegs reine Angelegenheit der Bicyclobutaneinheit sind, sondern in hohem Masse von dem π -System und von sterischen Faktoren abhängen. Jedes der genannten Beispiele hat offensichtlich seine mechanistischen Eigenheiten [26, 27].

Einheitlicher in ihrem Endergebnis verlaufen dagegen die Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen der Benzvalene [28]. So gehen etwa **1**, **12** und **16** im Kontakt mit Silber – oder im homogenen System mit Silber(I)-Ionen – α -Umlagerung ein [28, 26a, 9], während der Kontakt von **1** und **12** mit Kupfer und Gold zur β -Umlagerung führt [18] (Schema 6).



Schema 6

Die Silber(I)-Ionen-katalysierte Benzvalen $\rightarrow$ Benzol Umlagerung liess sich mit Hilfe der ^2H -FT-NMR-Spektroskopie verfolgen [28]. Dabei wurde ein bemerkenswertes Phänomen enthüllt. Die Deuteriummarkierung, die sich zunächst nur in 1-Position des Benzvalens befand, trat progressive in der 2- und dann 3-Position auf. Das heisst aber, dass Ag(I) -Ionen im Benzvalen eine entartete Umlagerung induzieren. In Konkurrenz dazu tritt die Aromatisierung ein (Schema 7).

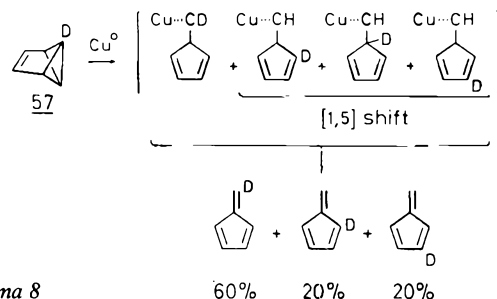


Schema 7

Wir deuten diesen Befund so, dass zunächst Addition des Silberions an eine der vier äquivalenten, lateralen Bicyclobutanbindungen von **57** erfolgt, wobei eine vorgelagerte π -Komplexierung einen beschleunigenden und dirigierenden Effekt haben mag. Das Resultat sind

zwei isotopomere Argentobicyclo[3.1.0]hexenylionen (**60** und **61**). Entscheidend für das Atomscrambling ist nun, dass diese silberorganischen Zwischenstufen offenbar wieder in Benzvalen und Ag(I) -Ionen zerfallen können. Wie man sich leicht anhand des Schemas 7 überzeugt, gelangt die Markierung dadurch tatsächlich von dem nicht-allylischen Brückenkopf in Allylstellung (**58**) und schliesslich in die olefinische Position (**59**). Ob zusätzlich zu dem hier geschilderten Prozess noch eine 1,4-Verschiebung auf der Stufe der Argentocarbeniumionen zur Markierungsverteilung beiträgt, ist unbekannt. Der Befund, dass aus 1,6-Dideuterobenzvalen bei der Silbersalz-katalysierten Umlagerung ortho-, meta- und para-Dideuterobenzol entstehen [29], findet im vorstehenden seine zwangslose Erklärung. Andererseits muss diese induzierte Entartung aus geometrischen Gründen natürlich auf den Grundkörper (**1**) beschränkt sein. Folgerichtig tritt im 1-Deuterobenzobenzvalen keine Markierungsumverteilung mehr auf. Die Reaktion mit Ag(I) -Ionen führt hier ausschliesslich zu β -Deuteronaphthalin [28].

Auch im Fall der Kupfer-katalysierten Benzvalen $\rightarrow$ Fulven Umlagerung enthüllten Markierungsversuche Details über den Reaktionsablauf [18]. Ausgehend von 1-Deuterobenzvalen findet man die Markierung in allen möglichen Fulvenpositionen wieder (Schema 8).

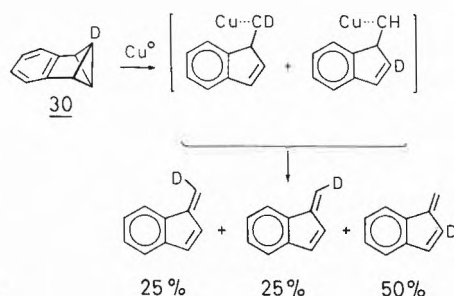


Schema 8

Dieser Befund lässt schliessen, dass ein intermediärer Kupfer-Cyclopentadienylcarben-Komplex auftritt. Die Markierungsverteilung erfolgt auf dieser Zwischenstufe in einer raschen Folge von 1,5-Verschiebungen über alle Ringpositionen. Dabei kann es sich um Hydridverschiebungen oder solche der gesamten Seitenkette handeln. Der Prozess wird durch eine irreversible 1,2-Wasserstoffverschiebung in die *exo*-Methylenposition und Freisetzung des Fulvens abgeschlossen, also in einem Vorgang, der im Falle des freien Carbens (oder Lithiumcarbenoids) nicht erfolgt (siehe oben). Die hier geschilderte Benzvalen $\rightarrow$ Fulven-Umlagerung beinhaltet eine Retrocyclopropanierung und ist damit der Olefin-Cyclopropan-Metathesis [30] verwandt. Wir können allerdings nicht unterscheiden, ob die einleitende Metallacyclobutanbildung an einer lateralen oder an der zentralen Bicyclobutanbindung von **1** erfolgt [31], da beide Prozesse formal zu dem gleichen Kupfer-Carben-Komplex führen.

Der hier für die β -Umlagerung skizzierte Mechanismus kann auch im Falle der Reaktion des 1-Deuterobenz-

obenzvalens die Isotopenverteilung richtig erklären [18]. Deuterium kann jetzt nämlich – noch einmal aus geometrischen Gründen – nicht mehr in alle Fulvenpositionen gelangen (Schema 9).



Schema 9

Die C–H-Acidität

Wir wollen diesen kurzen Überblick nicht beschliessen, ohne auf eine weitere Eigenschaft hinzuweisen, die Benzvalen mit anderen Bicyclobutanderivaten gemeinsam hat, nämlich die Acidität des nicht-allylischen Brückenkopfprotons (C(1)–H). 1 und seine Analogen reagieren glatt mit Alkylolithium unter H/Li-Austausch [3a, 20c]. Diese Reaktion eignet sich zur Markierung und Funktionalisierung der Moleküle. Die C(1)–H-Acidität findet in den sehr grossen ^{13}C – ^1H -Kopplungskonstanten ihren physikalischen Widerspiegel [32]. In Tabelle 3 sind einige repräsentative Beispiele hiefür zusammengestellt.

Tabelle 3: Kopplungskonstanten ($^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ in Hz) einiger 1ständiger (acider) Brückenkopfprotonen.

[Hz]	205	205.1	213	211
REF.	[32]	[12a, 33]	[12a]	[12a]

Dankwort

Der Autor ist Frau Francine Dreier und den Herren Dr. François Mazenod und Jean-Paul Saulnier für die tatkräftige Hilfe bei den hier zitierten eigenen Arbeiten zu tiefem Dank verpflichtet. Finanzielle Unterstützung wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.472–0.75 und 2.678–0.76), den Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie und Firmenich SA, Genf, bewilligt.

Literaturverzeichnis

- 1a) K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher und L. Kaplan: J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 1031;
- b) L. Kaplan und K. E. Wilzbach: ebenda 90 (1968) 3291.
- 2 Übersicht über die Photochemie des Benzols: D. Bryce-Smith und A. Gilbert: Tetrahedron 32 (1976) 1309.
- 3a) T. J. Katz, E. J. Wang und N. Acton: J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 3782;
- b) T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton und E. J. Carnahan: Org. Synth. 53 (1973) 157.
- 4a) (PE-Spektrum) P. Bischof, R. Gleiter und E. Müller: Tetrahedron 32 (1976) 2769; P. J. Harman, J. E. Kent, T. H. Gan,

- J. B. Peel und G. D. Willett: J. Amer. Chem. Soc. 99 (1977) 943;
- b) (IR, Raman, UV) H. F. Shurveil, D. W. T. Griffith und J. E. Kent: J. of Raman Spectroscopy 2 (1974) 147; D. W. T. Griffith, J. E. Kent und M. F. O'Dwyer: Aust. J. Chem. 28 (1975) 1397; J. of Mol. Spectr. 58 (1975) 427.
- c) (Elektronenstrahlbeugung und Mikrowellenspektrum) R. R. Karl Jr. und S. H. Bauer: J. Mol. Structure 25 (1975) 1; R. D. Suenram und M. D. Harmony: J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 5915; 95 (1973) 4506.
- 5 M. D. Newton, J. M. Schulman und M. M. Manus: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 17 und dortige Zitate.
- 6 Übersichtsartikel: L. T. Scott und M. Jones Jr.: Chem. Rev. 72 (1972) 181; J. F. Liebman und A. Greenberg: Chem. Rev. 76 (1976) 311.
- 7a) N. J. Turro, P. Lechtken, A. Lyons, R. R. Hautala, E. Carnahan und T. J. Katz: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 2035;
- b) C. A. Renner, T. J. Katz, J. Pouliquen, N. J. Turro und W. H. Waddell: ebenda 97 (1975) 2568.
- 8 U. Burger und F. Dreier: Helv. Chim. Acta 62 (1979) 540.
- 9a) R. M. Pagni und C. R. Watson Jr.: Tetrahedron Lett. 59 (1973); C. R. Watson Jr., R. M. Pagni, J. D. Dodd und J. E. Bloor: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 2551;
- b) I. Murata und K. Nakasuji: Tetrahedron Lett. 53 (1973).
- 10 R. M. Pagni, M. Burnett und A. C. Hazell: J. Org. Chem. 43 (1978) 2750; Tetrahedron Lett. 163 (1977).
- 11 I. Murata, T. Tatsuoka und Y. Sugihara: Tetrahedron Lett. 4261 (1973); vgl. I. Murata, T. Nakazawa, M. Kato, T. Tatsuoka und Y. Sugihara: ebenda 1647 (1975).
- 12a) U. Burger, F. Dreier und F. Mazenod: unveröffentlicht;
- b) In Cyclohexan/Cyclohexen tritt hier neben der Katz-Reaktion ein Radikalprozess auf [12a];
- c) F. Mazenod: Dissertation Universität Genf, 1977.
- 13a) T. J. Katz und J. J. Cheung: J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 7772; T. J. Katz, J. J. Cheung und N. Acton: ebenda 92 (1970) 6643;
- b) K. Hojo, R. T. Seidner und S. Masamune: ebenda 92 (1970) 6641.
- 14 U. Burger und F. Mazenod: Tetrahedron Lett. 2881 (1976).
- 15 Übersichtsartikel: H. H. Mantsch, H. Saito und I. C. P. Smith: Progr. in NMR Spectroscopy, 11 (1977) 211.
- 16 Vgl. a) D. M. Lemal und K. S. Shim: Tetrahedron Lett. 3231 (1964).
- b) G. L. Closs, R. B. Larrabee: ebenda 287 (1965).
- 17a) M. Christl und G. Brüntrup: Angew. Chem. 86 (1974) 197; M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup: Chem. Ber. 111 (1978) 2307;
- b) M. Christl und G. Brüntrup: Chem. Ber. 107 (1974) 3908;
- c) M. Christl: Angew. Chem. 85 (1973) 666; M. Christl, H. J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel und G. Freitag: Chem. Ber. 110 (1977) 3745.
- 18 U. Burger und F. Mazenod: Tetrahedron Lett. 2885 (1976).
- 19 G. E. Gream, L. R. Smith und J. Meinwald: J. Org. Chem. 39 (1974) 3461; 42 (1977) 927.
- 20a) T. J. Katz und N. Acton: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 2738;
- b) T. J. Katz und K. C. Nicolaou: ebenda, 96 (1974) 1948;
- c) R. J. Roth und T. J. Katz: ebenda, 94 (1972) 4770.
- 21 J. A. Berson und N. M. Hasty Jr.: J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 1549.
- 22 E. Müller: Chem. Ber. 108 (1975) 1394.
- 23 K. B. Wiberg und G. Szeimies: Tetrahedron Lett. 1235 (1968); K. B. Wiberg: Tetrahedron 24 (1968) 1083.
- 24 R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 1294.
- 25 L. A. Paquette und G. Zon: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 203, 215, 224.
- 26a) N. J. Turro, C. A. Renner, T. J. Katz, K. B. Wiberg und H. A. Connor: Tetrahedron Lett. 4133 (1976);

- b) *M.J.S. Dewar* und *S. Kirschner*: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 2932;
 c) *E. A. Halevi*: Nouveau Journal de Chimie, 1 (1977) 229.
 27 *N. J. Turro*, *V. Ramamurthy*, *R. M. Pagni* und *J. A. Butcher Jr.*: J. Org. Chem. 42 (1977) 92.
 28 *U. Burger* und *F. Mazenod*: Tetrahedron Lett. 1757 (1977) und dortige Zitate.
 29 Vgl. *M. G. Hutchings*, *J. B. Johnson*, *W. G. Klemperer* und *R. R. Knight III*: J. Amer. Chem. Soc. 99 (1977) 7126.
 30 *P. G. Gassmann* und *T. H. Johnson*: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 6058.
 31 Vgl. dazu auch die komplexe Reaktion von **1** mit Dieisen-nonacarbonyl: *R. M. Moriarty*, *K. N. Chen* und *J. L. Flippen*: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 6489.
 32 *K. Wüthrich*, *S. Meiboom* und *L. C. Snyder*: J. Chem. Phys. 52 (1970) 230.
 33 Die ^{13}C -Resonanzen des Benzvalens erscheinen in DCCl_3 (25.2 MHz, TMS intern) bei δ [ppm] 36.4 (C(2)), 48.0 (C(1)) und 133.4 (C(3)) [12c].

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.

Wie Gene in der Erbsubstanz angeordnet sind *

Zur Verleihung des Otto-Naegeli-Preises 1979 an Max Birnstiel **

Max M. Burger, Biozentrum Basel

Höhere Lebewesen enthalten ungefähr tausendmal mehr Erbsubstanz pro Zelle als Mikroorganismen. Die Anzahl der Gene der tierischen Zelle, die Information zur Herstellung bestimmter Zellbausteine tragen, ist aber kaum tausendmal grösser. Wahrscheinlich sind bei höheren Lebewesen sogar weniger als 5% der Erbmasse Direktträger für die Eiweisse und Nukleinsäuren. Über die genaue Funktion der übrigen 95% existieren bestenfalls Spekulationen. Ein Teil davon mag als Puffer gegen eine allzu hohe Mutationsrate durch Strahlen, Chemikalien usw. dienen. Ein beträchtlicher Teil dieses vorläufig noch nicht definierbaren Erbmaterials wird aber zweifelsohne dazu gebraucht, die Strukturgene, welche Eiweisse und andere Strukturen definieren, in ihrer Aktivität zu regulieren. Wozu dienen diese *Regulationssequenzen*, und wie sind sie verteilt?

Nur ein kleiner Teil der Strukturgene einer Zelle ist aktiv und produziert Kopien in Form von *Boten-Ribonukleinsäure*, die dann nach Übertritt vom Kern in die übrige Zelle die entsprechenden Eiweisse herstellt. Der Rest ruht. Wenn nun ein Eiweiss, wie zum Beispiel das Hormon Insulin, gebraucht wird, dann dürfte die Mitwirkung von Elementen ausserhalb der Zone des Insulinstrukturgens gebraucht werden, um dieses ruhende Insulin-Gen zu aktivieren. Ähnliche Aktivierungsprozesse sind im Verlauf der Differenzierung eines ruhenden weissen Blutkörperchens in ein aktives, Abwehrstoffe gegen Typhus herstellendes weisses Blutkörperchen oder aus einer Ei- in eine

Hirn- oder Muskelzelle zu erwarten. Bei solchen Differenzierungsprozessen werden aber wohl ganze Batterien von Strukturgenen in abgewogenen Proportionen und jedes einzelne zur rechten Zeit stimuliert. Max Birnstiel hat sich als einer der ersten schon vor zwölf Jahren, als er noch in Edinburg wirkte, die Frage gestellt, wie solche Gruppen von Strukturgenen auf dem Chromosom angeordnet sind und ob die zum Teil regulatorische Füllsubstanz («*Spacer*») nicht isoliert werden könnte mit dem Ziel, später auch ihrer Funktion auf die Spur zu kommen.

Ribosomen, jene kleinen Partikelchen, die als Eiweissfabriken innerhalb der Zellen wirken, bestehen zu zwei Dritteln aus Eiweissen und einem Drittel aus sogenannter *ribosomaler Ribonukleinsäure* (u.a. 18S und 28S). Auf der Suche, wo auf dem Chromosom die Information für diese 18S- und 28S-Ribonukleinsäure liegt, gelang es Birnstiel und seiner Gruppe, nicht nur die Spur in den Nukleolus zurückzuverfolgen, sondern auch das erste Gen eines höheren Lebewesens zu isolieren. Das war vor etwas mehr als zehn Jahren, und es war nur deshalb möglich, weil diese Gene in jedem Zellkern in über tausend Kopien vorliegen und erst noch wahrscheinlich in sogenannter Tandemform, d.h. relativ nahe aneinandergereiht. Heute können nun aber mit Hilfe der von *W. Arber* entdeckten *Restriktionsenzyme* auch Gene, die nur in einer einzigen Kopie im Chromosom vorhanden sind, in Plasmide eingesetzt und damit in Bakterien eingepflanzt, auf beliebig hohe Zahlen amplifiziert und isoliert werden.

Durch geschickte Wahl eines geeigneten Objektes gelang es Birnstiel Anfang der siebziger Jahre zum erstenmal, Gene zu isolieren, welche die Information nicht nur zur Herstellung von Ribonukleinsäure, sondern

* Dieser Artikel erschien bereits am 21. März 1979 (Nr. 67, S. 59) in der Neuen Zürcher Zeitung

** Vgl. *Chimia* 33 (1979) 135

auch von Eiweissen enthielt. Er wählte die fünf *Histone*, d.h. die wichtigsten Eiweisse des Kernes, die, selber stark basisch, die Desoxyribonukleinsäure der Erbsubstanz zusammenhalten und deshalb wahrscheinlich selber auch wieder eine wichtige Rolle bei der Aktivierung und Inaktivierung der Gene spielen. Während beim Menschen diese 5 Gene nur etwa in 10–20 Kopien vorliegen, bei der Fruchtfliege (*Drosophila*) in 50 Kopien, weisen Seeigelleier 300–1000 solcher Gene auf, was einem erklecklichen Teil, nämlich etwa 0,3 %, der gesamten Erbsubstanz entspricht und damit die Isolierung durch Zentrifugation ermöglichte.

Wie sind diese Histon-Gene nun angeordnet? Mit einer Serie eleganter, zum Teil neuer Methoden wurde das Problem im Laboratorium von Birnstiel und in jenem seines ehemaligen Mitarbeiters *Kedes* in den letzten fünf Jahren gelöst. Da mit einem einzigen Restriktionsenzym (*Hind* III oder *Eco*RI) Abschnitte von immer 5 Genen herausgeschnitten werden konnten, war schon klar, dass noch recht viel Füllsubstanz vorhanden sein musste. Der Chromosomabschnitt, der die 5 Gene trug, enthielt nämlich etwa 5000 Basen, derweil ein Histon nur so gross war, dass durchschnittlich 500 Basen, d.h. gesamthaft 2500 Basen, gebraucht worden wären, um diese Eiweisse zu definieren. Wo lagen die Gene und wo das Füllmaterial?

Da die auf den beiden DNS-Fäden gegenüberliegenden Basenpaare Guanin-Cytidin (G-C) 3 Wasserstoffbrücken bilden, sind sie hitzebeständiger als die Adenin-Thymin-Basenpaare, die nur von 2 Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Die Histon-Gene weisen nun viel mehr G-C- als A-T-Basenpaare auf, womit bei einer bestimmten, erhöhten Temperatur nur jene Abschnitte des Chromosoms in 2 Fäden auseinanderweichen, die die Füllsubstanz ausmachen. In den 5 Histon-Genen werden die beiden DNS-Fäden jedoch von den vielen G-C-Basenpaaren zusammengehalten. Im Elektronenmikroskop können die geöffneten Doppelfadenzonen von den Genzonen unterschieden werden, und es ergab sich, dass zwischen jedem der 5 Histon-Gene eine verschieden lange Füll- oder Spacerzone lag (vgl. Abbildung). In der Folge konnten wieder mit Restriktionsenzymen die 5 einzelnen Histon-Gene herausgeschnitten werden und zum Teil mit neueren Basensequenzierungsmethoden die Überlappungen und damit die Reihenfolge dieser Gene festgestellt werden. Um der Funktion der wahrscheinlich regulatorischen Füllsubstanz näherzukommen, hat Birnstiel in den letzten drei Jahren eine Methode des Zellbiologen *Gurdon* aus Cambridge so vereinfacht, dass sie jeder-

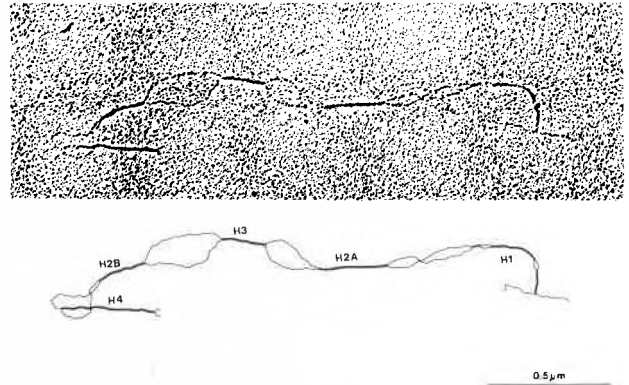


Abb. 1: Die Aufnahme zeigt oben das elektronenoptische Bild der isolierten 5 Histon-Gene und unten zur Verdeutlichung eine handgefertigte Kopie. Zwischen den angeschriebenen Histon-Genen finden sich die beiden geöffneten DNS-Stränge der Füllsubstanz (Bild: R. Portmann).

mann zugänglich wird. Sie besteht darin, isolierte Gen-Sequenzen in den Kern von Froscheiern (*Xenopus*) zu bringen, wo nicht nur die Gene, sondern auch die Füllsubstanz ihre möglichst naturgetreue Funktion ausüben kann. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, eine der grundlegendsten Fragestellungen anzugehen: Welcher Art sind die Signale, die ein Gen aktivieren oder ein Gen abstellen, und welche Rolle spielt dabei all die zusätzliche Erbsubstanz, die neben den eigentlichen Strukturgenen liegt und die bei den höheren Lebewesen in bedeutend grösseren Mengen als bei den von den Molekularbiologen recht gut abgeklärten Mikroorganismen vorkommt?

Birnstiels Arbeiten über die Organisation der Gene untereinander weisen eine überaus klare Linie auf, seit er bei *Frey-Wyssling* 1959 doktorierte. Schon in seiner Assistentenzeit bei *James Bonner* am California Institute of Technology von 1960 bis 1963 begann er sich mit Kernmaterial, damals noch bei der Erbse, zu beschäftigen. Während der darauffolgenden neun Jahre in der MRC Epigenetics Group in Edinburg entstanden die in die Lehrbücher eingegangenen Arbeiten über die Lokalisierung der ribosomalen Ribonukleinsäuregene im Nukleolus sowie die Isolierung dieser Gene. 1972 nahm er den Ruf als Direktor des Institutes für Molekularbiologie II der Universität Zürich an. Trotz seiner ausgedehnten wissenschaftlichen Tätigkeit fand Prof. Birnstiel die Zeit, sich ausserdem dem Schweizerischen Nationalfonds und als Präsident der USGEB (Union der schweizerischen Gesellschaften für experimentelle Biologie) zur Verfügung zu stellen.

Vortragsreferate

Technisch-Chemisches Laboratorium ETH Zürich

19. Januar 1979

Dr. Paul B. Weisz, Mobil Research and Development Corporation
Central Research Division, P. O. Box 1025, Princeton, New Jersey
08540

Shape Selective Catalysis and the Conversion of Coal

Abstract

There exist some solids with pores of molecular dimensions. Examples are some glasses with measurable diffusion coefficients for some of the inert gases, or rubber which will allow selective penetration by some of the smaller hydrocarbons. The size of the pores has a wide distribution in these amorphous substances. The selectivity of the diffusion rate to exact size or shape of the molecules is not very sharp. When crystalline "molecular sieve" zeolites such as Zeolite-5 A became known, we became interested in the possibility of introducing catalytic activities within the cavities to obtain highly molecular shape selective catalytic conversion.

Early in these efforts it was found to be possible to not only introduce catalytic elements within the zeolite, but also to induce and utilize activity in its own structure, such as activity for C—C bond cracking by acidic Al sites. Since then, large pore zeolites have been developed for petroleum cracking now used in almost all cracking processes. With small pore zeolites, we were able to demonstrate highly selective cracking of only n-paraffins and/or n-olefins from admixtures with other hydrocarbons, using zeolite A and naturally-occurring zeolites erionite, chabazite, and gmelinite.

Introducing catalytic elements like Pt has resulted in highly selective hydrogenation or oxidation catalysts. For example, in a mixture of n- and iso-butane, the linear butane can be oxidized without conversion of iso-butane. More subtle selectivities can be accomplished. Trans-butene has been preferentially hydrogenated in the presence of cis-butene. The concept of "molecular engineering" is exemplified by the design of a catalyst that will hydrogenate ethylene but not propylene.

Shape selective catalysts have found their way into commercial processes. The Selectofining process uses an erionite catalyst to increase gasoline octane number by converting low and negative octane number components to propane. A new zeolite, ZSM-5, is used to produce a fuel oil passing low temperature flow specifications, from heavy oils by selectively removing normal and mono-methyl paraffins (the Mobil Distillate Dewaxing Process).

Another application of shape selectivity relates to a potential, novel method to convert coal to gasoline. The only commercially proven method is presently coal gasification to CO and H₂, followed by Fischer-Tropsch synthesis, which produces a wide spectrum of hydrocarbons and oxyhydrocarbons. It requires a complex refinery to produce a quality gasoline. A new process being developed by Mobil uses available technology for methanol synthesis from the synthesis gas and converts the methanol in a simple, one step conversion to substantially only high octane number gasoline over a shape selective ZSM-5 class catalyst; its pore structure is of such size that no molecules with boiling points above the gasoline range are created.

Summarized by the author

Photographisches Institut der ETH Zürich

8. Februar 1979

Dr. R. Steiger, Ciba-Geigy Photochemie AG, CH-1700 Freiburg
Modellexperimente zur spektralen Sensibilisierung mit Hilfe
von monomolekularen Schichtsystemen an Silberhalogeniden
Im Jahre 1891 gelang es Agnes Pockels, auf einer Wasserober-

fläche monomolekulare Schichten von Fettsäuren reproduzierbar zu erzeugen.

26 Jahre später, 1917, zeigte Langmuir, wie solche organisierte Fettsäureschichten auf Festkörperoberflächen übertragen werden können.

Seit 1917 wurden viele Forschungsarbeiten über die phys. chemischen Eigenschaften von Fettsäure-Monoschichten veröffentlicht.

Erst im Jahre 1965 jedoch gelang es Hans Kuhn und seinen Mitarbeitern, mit Hilfe einer modifizierten Langmuir-Technik und geeignet substituierten Molekülen sogenannte *molekulare Organisations* zu synthetisieren.

Unter dem Begriff «molekulares Organisations» versteht H. Kuhn organisierte Monoschichtsysteme, welche verschiedene molekulare Spezies enthalten, die zusammen eine *Funktionseinheit* bilden. Die Eigenschaften dieser Funktionseinheit sind verschieden von denjenigen der einzelnen, in der Schicht enthaltenen Moleküle.

Solche Organisations können auf verschiedene Art realisiert werden. Geeignete, oberflächenaktive Moleküle können an hydrophile Festkörperoberflächen, z. B. Silberhalogenide, *adsorbiert* werden. Die *Selbstorganisation* von verschiedenen Molekülen zu einer organisierten Funktionseinheit durch Adsorption ist jedoch schwer zu erreichen.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass Organisations in *Mizellen* aus Seifenmolekülen eingebaut werden. Ansätze dafür sind aus den Forschungsarbeiten von Henglein, Thomas und Grätzel bekannt.

Eine vereinfachte Methode, Organisations herzustellen, besteht darin, dass Moleküle, die eine hydrophile Gruppe und einen hydrophoben Rest enthalten, auf einer Wasseroberfläche komprimiert werden. Geschieht dies in geeigneter Weise, bildet sich eine organisierte, monomolekulare Schicht.

In den hier untersuchten Fällen soll die Funktionseinheit aus Cyaninmolekülen bestehen, welche zusammen mit einem nicht oberflächenaktiven Kohlenwasserstoff, Oktadekan, ein organisiertes Farbstoffaggregat bilden. Die Eigenschaften dieses Aggregates werden durch beide vorhandenen molekularen Spezies bestimmt. Eine solche, auf Wasser gebildete Aggregat-Monoschicht kann auf einen wasserunlöslichen Festkörper übertragen werden. AgHal-Einkristalle und aufgedampfte Schichten von Silberhalogeniden eignen sich sehr gut als Unterlage für Organisations. Wie Absorptionsspektren und Fluoreszenz-Emissionsspektren zeigten, entsteht im Gegenwart von Oktadekan ein kooperatives Cyanin-Aggregat (J₂-Aggregat), welches ein Absorptionsmaximum bei 577 nm aufweist. Wird nur der reine Cyaninfarbstoff (hier N,N'-Diaethylcyaninperchlorat) ohne Oktadekan aufgezogen, erhält man ein Aggregatmaximum bei 552 nm (J₁). Die Differenz zwischen diesen beiden Spektren ist auf Strukturunterschiede zurückzuführen. Das längerwellige J₂-Aggregat besitzt eine backsteinähnliche Anordnung der Cyaninchromophoren, wie Röntgendiffraktogramme und quantenmechanische Rechnungen zeigten. Das Oktadekanmolekül stabilisiert diese Backsteinstruktur. Ist Oktadekan nicht mehr anwesend, können sich die Chromophore gegeneinander verschieben, und es entsteht das kürzerwellige J₁-Aggregat. Durch *Adsorption* desselben Cyaninfarbstoffes auf AgHal-Einkristallen bildet sich das backsteinähnliche J₂-Aggregat *in Abwesenheit von Oktadekan*. Es handelt sich hier also um ein Beispiel einer *Selbstorganisation* durch *Adsorption*.

Mit Hilfe von Organisations auf AgHal-Kristallen und Aufdampfschichten konnten wir zu interessanten Rückschlüssen über die *Mechanismen der spektralen Sensibilisierung* gelangen.

Zwei mögliche Mechanismen werden diskutiert: ein *Elektronentransfer* vom angeregten Cyanin-Molekül ins Leitungsband des Silberhalogenids, oder eine *Förster-Energieübertragung* vom angeregten Farbstoffmolekül auf einen elektronenbesetzten Zu-

stand in der Bandlücke des Silberhalogenides, wonach dieses Elektron ins Leitungsband angehoben wird, und wie im vorherigen Falle zusammen mit Zwischengitter-Silberionen zu einem entwickelbaren Latentbild führen kann.

Die beiden Mechanismen können dadurch unterschieden werden, dass zwischen den Cyanin-Molekülen und der AgHal-Oberfläche eine Isolatorschicht eingebaut wird, welche noch zusätzlich ein Oxidationsmittel enthält. Als Isolatorschicht haben sich Organosilicate aus Arachinsäure bewährt, wie wir mit Hilfe von Fluoreszenzmessungen zeigten. Als Oxidationsmittel wurde N,N'-distearyl-bipyridilium-perchlorat in monomolekularen Mischschichten mit Arachinsäure verwendet.

Ist diese Isolatorschicht zusammen mit dem Oxidationsmittel zwischen Cyaninchromophor und AgHal-Oberfläche eingebaut, wird der Elektronentransfer unterdrückt und dadurch nur noch die Förster-Energieübertragung möglich. Wie unsere Experimente zeigten, fällt dadurch auch die photographische Empfindlichkeit von sehr reinen Silberhalogeniden sehr stark ab, was darauf hinweist, dass der Förster-Mechanismus zwar eine Rolle spielen kann, jedoch überall dort vernachlässigbar ist, wo sich Cyaninmoleküle sehr nahe an der AgHal-Oberfläche befinden. Im letzteren Falle geschieht die spektrale Sensibilisierung eindeutig über den Elektronentransfer-Mechanismus, wie wir auch mit Hilfe von Messungen der Farbstoff-induzierten Lumineszenz von AgCl(I) sowie aus Messungen der Eigenfluoreszenz des Farbstoffes zeigen konnten.

Folgende *Schlussfolgerungen* können aus unseren Untersuchungen gezogen werden:

1. Bei *sehr reinen Silberhalogeniden* erfolgt die spektrale Sensibilisierung unter praktischen photographischen Bedingungen, d. h., bei *direkter Adsorption* des Sensibilisators an die AgHal-Oberfläche, vor allem durch *Elektronentransfer*. Förster Energieübertragung spielt unter diesen Verhältnissen eine untergeordnete Rolle.
2. Befinden sich *Farbstoffmoleküle in einem Abstand* von 27 Å oder mehr von der AgHal-Oberfläche, erfolgt die Sensibilisierung durch *Förster-Energietransfer*. Bei 27 Å Abstand ist sein Beitrag höchstens 10% von demjenigen des Elektronentransfers im Kontakt mit der Oberfläche, bei 54 Å Abstand höchstens 1%.

Diese Aussagen sind gültig für *sehr reines AgBr und AgCl*, in Gegenwart oder Abwesenheit von chemischen Sensibilisatoren (Au/Ir, Ag₂S) an der Oberfläche. Die Mechanismen sind unabhängig von der Entwicklungstopographie (Oberflächen- oder Innenentwicklung) und gelten für Cyanine, welche in einem breiten Spektralbereich absorbieren (450 bis 650 nm).

Obwohl unsere Experimente die Gegenwart von *Energieakzeptoren in der Bandlücke* von sehr reinen Silberhalogeniden eindeutig beweisen, können wir keine quantitativen Aussagen über diese Akzeptoren machen.

Die hier diskutierten Resultate entstanden in Zusammenarbeit mit den Herren Prof. H. Kuhn, Dr. D. Möbius (Göttingen) und Dr. H. Hediger und Dr. P. Junod (Ciba-Geigy AG, Fribourg), denen ich an dieser Stelle für Ihre Beiträge bestens danken möchte.

Autoreferat

Chemie-Dissertationen 1978

Universität Basel

Institut für Anorganische Chemie

Gampp Harald: Katalytische Aktivität und Säurelabilität des Autoxidationsprodukts von Kupfer (I) in DMSO (A. Zuberbühler *).

Hediger Markus: Synthese und Metallkomplex von mono-N-substituierten 1,4,7,11-Tetraazacyclotetradecanen (Th. Kaden *).

Hunold Peter: Zur Dissoziation einfach verbrückter μ -Peroxo-dikobalt(III)-Komplexe mit Triäthylentetramin als Chelatligand (S. Fallab *).

Karasek Thomas: Zum Mechanismus des Zerfalls der μ -Peroxo- μ -hydroxodikobalt(III)-Komplexe (S. Fallab *).

Riedo Theodor: Stabilität, Bildung und Zerfall von Kupfer(II)-Komplexen mit zyklischen Triaminen (Th. Kaden *).

Ronco Roland: Synthese und Komplexbildungskinetik dreier 2,3-Tetramethylen-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (Th. Kaden *).

Scheller Kurt: Ligand-Ligand Wechselwirkungen in ternären Kupfer(II)- und Zink(II)-Komplexen in Lösung (H. Sigel *).

Institut für Organische Chemie

Heitzmann Markus: Untersuchung über blitzthermolytische 1,2- und 1,4-Eliminierungsreaktionen (P. Schiess *).

Indermühle Jean: Über die intramolekulare Keten-Olefin Cycloaddition und deren Umkehrung (P. Schiess *).

Nyfeler Rolf: Phosphor-III Reagentien und Racemisierung in der Peptidsynthese (M. Brenner *).

Pfirter Kurt: Thermische Umlagerungen Methyl- und Phenyl-substituierter Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene (P. Schiess *).

Schmutz Peter: Vinylkationen als Zwischenstufen der Fragmentierung von 3-Bromcinnamylaminen (C. A. Grob *).

von **Sprecher Andreas:** Konkurrierende Fragmentierung und intramolekulare baseninduzierte Elimination bei 3-Aminoalkoholderivaten (C. A. Grob *).

von **Sprecher Georg:** Polare Effekte bei der Solvolyse von 6-exo-substituierten 2-exo-Norbornyl-tosylaten (C. A. Grob *).

Stalder Henri: Untersuchungen zur Van Alphen-Hüttel Umlagerung im 3H-Pyrazol-ringsystem (P. Schiess *).

Physikalisch-Chemisches Institut

Bücher Ulrich: Energetische Messungen an Ionen mit Hilfe eines Massenspektrometers (J. Vogt *).

Leupin Werner: Biradikaloide Heteroanaloge von Phenalenyl-Anion. Darstellung, spektroskopische Eigenschaften und Reaktivität (J. Wirz *).

Müller Wolfgang: Halbquantitative Korrekturen zu Koopmans «Theorem für grössere Moleküle» (M. Jungen *).

Biochemisches Institut

Nyfeler Friedrich: Untersuchungen über den Glycogenstoffwechsel isolierter Parenchymzellen aus Rattenleber (P. Walter *).

Biozentrum

Ballmer Kurt: Wachstumsregulation normaler und transformierter Fibroblasten in vitro mit Hilfe eines modifizierten Lektins (M. M. Burger *).

Flückiger Rudolf: Struktur, Funktion und Synthese von Haemoglobin A_{1c} (M. M. Burger *).

Lucas Colin: Organ and cell cultures of rat pheochromocytoma as models for the investigation of the regulation of tyrosine hydroxylase and choline acetyltransferase by nerve growth factor and glucocorticoids (M. M. Burger *).

Schmassmann Esther: Unspezifische und spezifische Beeinflussung der zellulären Immunantwort durch ein Cyclophosphamid-Analogon (ASTA 5122) (M. M. Burger *).

* = Dissertationsleiter

Universität Bern

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

Bürki Peter: Über Mechanismus und Kinetik von Festkörperreaktionen in den Systemen Chrom-Sauerstoff-Wasserstoff und Mangan-Sauerstoff-Wasserstoff (*R. Giovanoli**).

Herrmann André: Synthèse et analyse spectroscopique de molécules d'atomes de métaux (*E. Schumacher**).

Lehmann Hans: Synthese und Eigenschaften von π -Komplexen von Pentamminruthenium (II) mit Olefinen und Alkinen (*A. Ludi**).

Reust Heinz: Untersuchungen von Rutheniumkomplexen mit p-Chinondiimin, Quadrat und Thioquadraten als Brückenliganden (*A. Ludi**).

Roder Peter: Synthese und Eigenschaften von binuklearen Eisen-cyano-Komplexen. Die Kristallstruktur von $[(C_6H_5)_3P]_2[(NC)_5FeNCFe(CN)_5NH_3] \cdot 6H_2O$. (*A. Ludi**).

Wöste Ludger: Massenselektive Laserspektroskopie an Metallatomclustern in Überschall-Molekularstrahlen (*E. Schumacher**).

Institut für Organische Chemie

Friedli Felix: Die Fragmentierung von Arylsulfonamiden in den feldfreien Räumen eines doppelfokussierenden Massenspektrometers (*U. P. Schlunegger**).

Hirter Peter: Aminosäure-Sequenzanalyse an Oligopeptiden durch DADI/MIKE-Massenspektrometrie (*U. P. Schlunegger**).

Keller Carlos: Spektroskopische Untersuchungen an Fulvenen (*M. Neuenschwander**).

Meier Kurt: Stereoselektive Reaktionen an porphyrinoiden Nickelkomplexen (*R. Scheffold**).

Pfenninger Armin: Auf dem Weg zu Tetraquinacan (*R. Keese**).

Rutsch Werner: Beiträge zur Synthese von Nonafulvenen (*M. Neuenschwander**).

Schönholzer Stefan: Beiträge zur Kationischen Polymerisation von Fulvenen (*M. Neuenschwander**).

Stamm Erich: Beitrag zur Kenntnis der Bredtschen Regel: I. Elektrochemische Darstellung von Norborn-1(2)-en. II. Synthese von Eigenschaften der Platin(0)-Komplexe von Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en und Bicyclo[4.2.1]non-1(2)-en.

Weber Andreas: Synthese von Triafulven- und Calicen-Vorstufen (*M. Neuenschwander**).

Institut für Biochemie

Fässler Marc: Untersuchungen zur Darstellung tolerogener Protein-Konjugate (*C. H. Schneider**).

Frei Eva: Phospholipase A_2 from sheep erythrocyte membranes: Ca^{2+} -dependence and localization (*P. Zahler**).

Niggli Verena: Vergleichende Lipidbindungsstudien mit Schaf- und Humanerythrozytenmembranproteinen (*P. Zahler**).

Rolli Hans Peter: Flüssig-flüssig Extraktion in der Peptidsynthese: Untersuchungen zur Taktik und Methodik mit Synthesebeispielen (*C. H. Schneider**).

Rothen Christoph: Der humane Erythrozyt als Modellmembran (*P. Zahler**).

Schaffner Jean-Claude: Isolierung und Charakterisierung von Subpartikeln der photosynthetisierenden Membran von *Chlamydomonas reinhardtii* (*A. Boschetti**).

Institut für Lebensmittelchemie

Fritschy Franziska: Das Verhalten einer Calcium-Caseinatsuspension bei der UHT-Erhitzung (Uperisation®) und Sterilisation und der anschliessenden Lagerung unter ausgewählten Bedingungen (*E. Baumgartner**).

Medizinisch-chemisches Institut

Urwyler Stephan: Aufnahme und Umsatz von biogenen Aminen in Synaptosomen (*J.-P. v. Wartburg**).

Pharmazeutisches Institut

Friedli-Bolli Barbara: Massenspektrometrische Untersuchungen an Carbamaten: Skelettlagerungen unter Verlust von Kohlendioxyd (*Prof. Schlunegger**).

Folly Georges: Beziehungen zwischen Energiezuständen und Stoffwechselvorgängen in Mitochondrien von Rattenleber (*P. Walter**).

Hugi Franz Niklaus: Renal handling of Calcium: Influence of Parathyroid Hormone and 1,25-Dihydroxyvitamin O_3 (*H. A. Fleisch**).

Neuenschwander Andreas: Untersuchung von Sesquiterpenfraktion von *Petasites hybridus* (L.) G. M. et Sch. (*E. Steinegger**).

Schneider Mathias: Zellschatten von Hühnererythrocyten und Rattenreticuloblasten als Modellsysteme zur Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen zellulärer Calciumkonzentration, β -adrenerger Stimulation und CAMP Synthese (*H. Porzig**).

Zünd Peter: Zum Nachweis der Inkompatibilität von R-Faktoren der fi^+ -Gruppe (*G. Lebek**).

Université de Fribourg

Institut de Chimie Organique

Bader Heinz: I. Zur Imidazolbildung aus 2H-Azirinen bzw. Vinylaziden und Nitrilen unter Säurekatalyse. II. Beitrag zur Photochemie 4-allylierter 2,6-Dimethylaniline (*H.-J. Hansen**).

Badoud Raphael: Synthèse et Cycloalkylation de quelques Aryl-1-méthyl-3-butanols-2 monosubstitués en position benzylique (*E. Giovannini**).

Université de Genève

Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée

Koudelkova Milena: Etude électrochimique et spectroscopique des couches d'oxyde passivantes sur l'aluminium (*J. Augustynski**).

Pitton Oscar A.: Etudes par ESCA et par diffraction de la réaction entre l'aluminium (solide, chauffé) et le fluorure d'hydrogène gazeux (*C. K. Jørgensen**).

Simona Marco: Contribution à l'étude du phosphate de hafnium comme échangeur d'ions (*C. K. Jørgensen**).

Département de Chimie Organique

Acar Mehmet: L'addition de difluorocarbènes au barrelène et aux molécules apparentées (*C. W. Jefford**).

Mariaca Raul: Spécifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ induzierte Reaktionen von 10-Benzyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalon und Photochemie von bicyclischen 1,3-Dienen (*K. Schaffner**).

Département de Chimie Physique

Berclaz Théo: Résonance paramagnétique électronique de radicaux tri- et tetra-coordonnés des groupes IV et V (*E. A. C. Lucken**).

Laboratoires de Chimie Pharmaceutique et de Chimie Organique Propédeutique

Rachidzadeh-Ghahremanpour Faranak: Nouveaux types de sucres azotés (*J. M. J. Tronchet**).

Université de Lausanne

Institut de Chimie Minérale et Analytique

Bataillard Raymond: Synthèse et réactivité d'hydrido- et d'hydroxocomplexes cyanoalkylés de platine(II) (*R. Roulet**).

Calame-Longjean Raymond: Sur l'application des méthodes indicatrices potentiométriques et ampérométriques à des titrages par diazotation et par copulation azoïque (*G. Brunisholz**).

Meier Pierre: Structure et dynamique de complexes pentacoordinés du nickel(II) (*A. E. Merbach**).

Mugeli Charles-Henri: Contribution à l'étude des complexes de

dithiophosphinates de lanthanoides (*G. Brunisholz* *).

Turin Eric: Etude structurale et dynamique d'adduits octaédriques d'halogénures métalliques du group IV B (*A. E. Merbach* *).

Wenger Jacques: Structure cristalline et moléculaire de $\text{Fe}(\text{CO})_8(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O})$ et de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9(\text{C}_{12}\text{H}_{12})$. Structure et réactivité d'un complexe cyanoalkylé du platine(II) (*R. Roulet* *).

Institut de Chimie Organique

Chollet André: Bis(méthylène)-2,3-norborbanes substitués: synthèse et interactions entre chromophores non conjugués (*P. Vogel* *).

Kramar Jaroslav: Métallation de quelques hydrocarbures modèles: Etude de facteurs influençant la régiosélectivité (*M. Schlosser* *).

Nguyen Dinh Ly: Préparation et transformation des éne-ethers métallés (*M. Schlosser* *).

Nguyen Thi Thanh Tâm: Résonance magnétique nucléaire de l'oxygène-17: Sonde pour l'étude des interactions intra et intermoléculaires (*J. P. Kintzinger* *).

Quarroz Daniel: Hyperconjugaison dans les systèmes norbornanes (*P. Vogel* *).

Spahic Bojana: Ouverture de chloro-1 fluoro-1 cyclopropanes: Préparation de fluoro-2 diènes-1,3 (*M. Schlosser* *).

Tarchini Claudio: Elimination-1,2 et -1,4: Rôle de la base (*M. Schlosser* *).

Ecole de Pharmacie

Frochaux-Zeidler Eva: Contribution à l'étude de la biotransformation du proxibarbal (acide 5-allyl-5-2(2-hydroxypropyl)-barbiturique (*B. Testa* *).

Institut de Biochimie

Gross Nicole: Etude des Antigenes de Surface des Cellules Lymphoïdes Humaines (*C. Bron* *).

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Institut de Chimie Physique

Forte Eddy: Etude en fonction de la pression de la réaction $\text{H} + \text{NO} + \text{M} = \text{HNO} + \text{M}$ et observations spectroscopiques de quelques dérivés des oxydes de l'azote (*J. Troe* *).

Lukac Sava: Radiolysis of n-Pentane in the Gas-Phase (*T. Gäumann* *).

Université de Neuchâtel

Institut de Chimie

Caperos José: Etude expérimentale sur des sujets humains de l'absorption, du métabolisme et de l'élimination du styrène, du M-xylène et du toluène (*J. Fernandez* *).

Duc Luong Minh: Identification de cinnamoyl C-glucosyl flavones et de leurs O-glucosides dans des espèces de la section Gentiana (= coelanthé griseb.) du genre Gentiana L. (*A. Jacot-Guillarmod* *).

Goetz Michel: Les composés polyphénoliques dans Gentiana asclepiadea L., Gentiana cruciata L. et Gentiana ciliata L. (*A. Jacot-Guillarmod* *).

Ha Huy-Riem: Racémisation et antiracémisation d'acides aminés dans des complexes du type N-salicylidène-L-phénylamine-cuivre (II) (*K. Bernauer* *).

Roesli Marco: Synthèse de résines échangeuses d'ions chélatantes optiquement actives. Application à l'étude d'effets stéréosélectifs dans les complexes métalliques labiles (*K. Bernauer* *).

Weber Jean-Bernard: Synthèse et Isolement du Tetracyclohexyltitane. Contribution à l'étude de ses propriétés (*A. Jacot-Guillarmod* *).

Universität Zürich

Organisch-Chemisches Institut

Hensch Marcel: Isolierung und Strukturaufklärung von Royleanonen und Reaktionsprodukte davon (*C. H. Eugster* *).

Karpf Martin: Unterwegs von 12- zu 15gliedrigen Ringen (*A. S. Dreiding* *).

Mayerl Friedrich: A. Ammoniakverlust aus α, ω -Alkandiaminen im Massenspektrometer. B. Marcrocarpamin, ein neues Bisindolalkaloid aus Alstonia macrophylla Wall (*M. Hesse* *).

Schmid Rudolf: I. Repetierbare Ringerweiterung durch [2,3]-sigmatropische Umlagerungen; Synthese von mittleren und grossen Thiacyclen. II. Cycloadditionen von cyclischen 2-Amino-allylkationen mit konjugierten Dienen (*H. Schmid* *).

Schmid Ursula: Additionsreaktionen von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin mit Heterokumulenen (*H. Schmid* *).

Villiger Alois: Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen von 2- und 6-(Allyl-X-Methyl)-Cyclohexa-2,4-Dienonen (*H. Schmid* *).

Vögli Ulrich Christian: Die Strukturabhängigkeit der vincinalen und geminalen ^{13}C - ^1H -Spinkopplung (*W. v. Philipsborn* *).

Physikalisch-Chemisches Institut

Schuh Hans-Herbert: The Kinetics of the Biomolecular Self-Reaction of t-Butyl Radicals in Solution (*H. Fischer* *).

Biochemisches Institut

Mertens Marina Luisa: Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe von Kaninchenmuskel Creatinkinase mit Substraten und Substratanalogen (*J. H. R. Kägi* *).

Institut für Molekularbiologie I

Meyer François: Structure and function of Q β replicase binding sites on Q β RNA. (*Ch. Weissmann* *).

Pharmakologisches Institut

Bachmann Eric: Identification par chromatographie en phase gazeuse du Δ^9 -Tetrahydrocannabinol dans le plasma humain. Etude de la pyrolyse du cannabidiol dans les cigarettes (*P. G. Waser* *).

Bock Ursula: Quantitative gaschromatographische Bestimmung biogener Amine als Pentafluorbenzoyl-Derivate im Pico-gramm-Bereich (*P. G. Waser* *).

Eidgenössische Technische Hochschule

Laboratorium für Anorganische Chemie

Gubler Remy: Mischkomplexe von Eisen(III) mit Bissalicylidimin und S-Liganden (*W. Schneider* *).

Laboratorium für Organische Chemie

Abächerli Claudio: Untersuchung zum sterischen Verlauf der von Crotonase und 3-Hydroxybutyryl-ACP Dehydratase katalysierten Reaktionen (*D. Arigoni* *).

Ammann Willi: 3,10-Dioxadimantan und strukturell verwandte, pentacyclische Diäther (*O. Jeger* *).

Arvanitis Spyridon: Untersuchungen über den elektrodialytisch und durch Wasserstoff-ionen induzierten Ionentransport an Flüssigmembranen mit elektrisch ungeladenen und geladenen Komplexbildnern (*W. Simon* *).

Bassi Luciano: Zur Strukturaufklärung des Antibiotikums Niphimycin (*W. Keller* *).

Bissig René: Makrocyclische und acyclische Ionophore vom Typ der 3,6-Dioxakorksäurediamine. Einfluss des Ringschlusses und der Lipophilie auf ihr Verhalten in Flüssigmembranen (*W. Simon* *).

Blätler Walter: Sterischer Verlauf der Bildung und Öffnung des Cyclopropanringes in der Biosynthese von Phytosterinen (*D. Arigoni* *).

Dammann Reinhard: Mechanistische und synthetische Untersu-

- chungen an Cyclopropanen (*D. Seebach* *).
- Godtfredsen Sven Erik*: The Biosynthesis of Lagopodine A, B and C, Coccinol and Linalool (*D. Arigoni* *).
- Jaun Bernhard*: Spektroskopische Untersuchungen von Kation-radikalen enolierter Chlorophyllderivate (*A. Eschenmoser* *).
- Jost Hans-Christoph*: Kleincomputer-System zur Datenerfassung und -Aufbereitung im organisch-analytischen Laboratorium (*W. Simon* *).
- Klaus Rolf Otto*: 3-Heterowurtzitane (*O. Jeger* *).
- Mändli Hugo*: Selektive Messungen an Abbauprodukten metastabiler Ionen. Beitrag zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen und Ionenstrukturen von Kationen in Gasphase (*J. Seibl* *).
- Nägeli Hans Ulrich*: Synthetische Modelle für den Antagonismus zwischen Sideromycinen und Sideraminen (*W. Keller* *).
- Neier Reinhard*: Über den Mechanismus der photochemischen A/D-Secocorrin $\rightarrow$ Corrin-Cycloisomerisierung (*A. Eschenmoser* *).
- Nordmann René*: Synthetische und mechanistische Studien über A/D-Secocorrin-Komplexe (*A. Eschenmoser* *).
- Oertle Konrad*: Synthese von Nonactin und ($\pm$)-Pyrenophorin. Cyclisierung von Ricinelaidin-säurethioestern durch Silberioneninduktion (*G. Gerlach* *).
- Oesch Urs*: Thermodynamisches und kinetisches Verhalten von elektrisch neutralen, ionenselektiven Liganden im Zweiphasensystem Wasser/Flüssigmembran (*W. Simon* *).
- Pfalz Andreas*: Nicht-photochemische A $\rightarrow$ D-Ringschlüsse zu Corrin-Komplexen (*A. Eschenmoser* *).
- Schneider Jürg Karl*: Schwefelhaltige, acyclische, elektrisch neutrale Ionencarrier. Darstellung und Untersuchung ihrer Selektivität in Flüssigmembranelektroden (*W. Simon* *).
- Soukup Milan*: A: Versuche zur Synthese von 2,4-Dicyano-3-amino-vinamidin. B: Über einige Derivate von 3,3,6,9,9-Pentamethyl-2,10-diazabicyclo[4.4.0]-1-decen (*A. Eschenmoser* *).
- Thalmann Adolf*: Aktivierung von S-(2-Pyridyl)-thiocarbonsäureestern; Anwendung zur Synthese von (+)-(R)-Recifeiolid und (+)-Lasiodiplodin (*H. Gerlach* *).
- Vogel Ernst*: Zur Stereochemie der E'-Reaktion (*A. Eschenmoser* *).
- Vuilleumier Paul*: Transport von Ca⁺⁺ durch biomolekulare Membranen mittels neutraler synthetischer Carrier (*W. Simon* *).
- Walter Erhard*: Die chemische Natur der Pigmente aus photosynthetischen Reaktionszentren von Rhodospirillum Rubrum G-9⁺ (*A. Eschenmoser* *).
- Laboratorium für Biochemie**
- Kessler Markus*: Isolierung von Bürstensaummembranvesikeln aus dem Dünndarm; Kinetische Studien am Natrium-abhängigen D-Glukose Transport System (*G. Semenza* *).
- Technisch-Chemisches Laboratorium**
- Angerer Hermann*: Beitrag zur Kenntnis der elektrolytischen Hartgoldabscheidung mit pulsierenden Strömen (*N. Ibl* *).
- Bohac Peter A.F.*: Über halogenidfreie Schmelzelektrolyte zur Herstellung von Hexaboriden der Seltenen Erden (*N. Ibl* *).
- Casartelli Piergiorgio*: Konstitutionsisomerie in aus Aethylen-diamin und Derivaten von (p-Carboxybenzyl)-carboxymethyl-sulfid erhaltenen Polyamiden (*P. Pino* *).
- Chiquet André*: Direkte Aminierung aromatischer Substrate über die katalytische Zersetzung von Hydroxylamin (*P. Rys* *).
- Hungerbühler Konrad*: Kinetik und Massstabsvergrößerung bei der kontinuierlichen Massenkristallisation von Kaliumalaun (*J. R. Bourne* *).
- Joppich-Kuhn Regula*: Anwendung von Zirkular Dichroismus- und Fluoreszenzspektroskopie für die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Pferdeleber Alkoholdehydrogenase und Liganden (*P. L. Luisi* *).
- Leimbacher Kurt*: Über die Kinetik der katalytischen Aminierung höherer aliphatischer Alkohole (*W. Richarz* *).
- Marti Hans-Rudolf*: Synthese polymergebundener chiraler Phosphinoxide und Phosphine (*P. Rys* *).
- Paganetti Tullio*: Über die Konformationellen Eigenschaften einiger L,D-alternierenden Cooligopeptide aus L-Isoleucin und D-Alloisoleucin (*P. Pino* *).
- Puippe Jean-Claude*: Le rôle des impulsions de courant en électrocrystallisation (*N. Ibl* *).
- Riesen Rudolf*: Charakterisierung eines Wendelrührers beim kontinuierlichen Mischen einer hochviskosen Newtonschen Flüssigkeit (*J. R. Bourne* *).
- Schwager Felix*: Zur Kenntnis der Transportvorgänge in elektrochemischen Zellen mit Tuchseparatoren (*N. Ibl* *).
- Sigrist Lukas*: Verfahrenstechnische Aspekte von Elektrolysezellen mit stark gasenden Elektroden (*N. Ibl* *).
- Spiegel Lothar*: Der räumliche Korrelationstensor im vollentwickelten Gebiet des axialsymmetrischen turbulenten Freistrahls (Auszeichnung: ETH-Silber-Medaille) (*S. Hartland* *).
- Steinegger Werner*: Über die Bestimmung der Aciditätsfunktion festkörpergebundener Säuren (*P. Rys* *).
- Vardas Theodore A.*: Optimal Investment Strategy and Engineering Design in a Multi-Project Environment with Competition for Resources (*D. W. T. Rippin* *).
- Wenzinger Fritz*: Über die Hydrocarbalkoxylierung von Olefinen mit Palladium Katalysatoren (*P. Pino* *).
- Wiget Peter*: Fluoreszenzeigenschaften von tryptophanenthaltenden Oligopeptiden (*P. L. Luisi* *).
- Zabelka Michael*: Mischeffekte in Rührkesselkristallisatoren (*J. R. Bourne* *).
- Laboratorium für physikalische Chemie**
- Bossert Werner*: Moleküle mit einem oder zwei behinderten Kreisel dreizähliger Symmetrie: Energieeigenwertproblem, Starkeffekt, elektrische Dipolmomentkomponenten und ihre Vorzeichen (*Hs. H. Günthard* *).
- Forster Martin*: Infrarotspektroskopie mit modulierter UV/VIS Anregung zur Aufklärung photochemischer Reaktionen an den Beispielen Brenzcatechin und Diacetyl (*Hs. H. Günthard* *).
- Gut Martin*: I. Rotation-Interne Rotation von Molekülen des Typus CH₂F—C $\equiv$ C—CH₂F. II. Mikrowellenspektroskopie mit Lichtmodulation (*A. Bauder* *).
- Müller Luciano*: Kohärenter Magnetisierungstransfer im rotierenden Koordinatensystem, ein neues Prinzip der heteronuklearen zweidimensionalen NMR-Spektroskopie (*R. R. Ernst* *).
- Walder Ernst*: Mikrowellenspektroskopische Untersuchung zum Konformationsproblem von Aethylenglycol (*Hs. H. Günthard* *).
- Wokaun Alexander*: Mehrquanten-Kernresonanz (*R. R. Ernst* *).
- Institut für Lebensmittelwissenschaft**
- Agostoni-Phan Nhung*: Adsorption of Herbicides on Iron Oxides (*H. Sticher* *).
- King Bonnie*: Interactions of Flavor Compounds in Model Food Systems (*J. Solms* *).
- Koetz Robert*: Untersuchungen über die gebundene Nicotinsäure in der Weizenkleie (*H. Neukom* *).
- Schweingruber Peter*: Instrumentelle Erfassung der Textur von Instant-Kartoffelpüree (*J. Solms* *).
- Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion**
- Schwitzer Hermann Rudolf*: Einfluss der Bewitterung auf das Korrosionsverhalten unlegierter und niedriglegierter Stähle (*H. Böhni* *).
- Institut für Molekularbiologie und Biophysik**
- Bürgisser Ernst*: Modellsysteme für das Studium von Polypeptidhormon-Rezeptor-Wechselwirkungen (*R. Schwyzer* *).
- Hetzel Robert*: Untersuchung der räumlichen Strukturen einiger X-Pro-Dipeptide mit empirischen Energierechnungen (*K. Wüthrich* *).

Oppliger Max: Synthese und komplexbildende Eigenschaften von Gamma-Carboxyglutaminsäure-Peptiden (*R. Schwyzer**).
Schär Hanspeter: Untersuchung an bakteriellen L-Lactat-Dehydrogenasen und L-Alanin-Dehydrogenasen mit unterschiedlicher Thermostabilität (*H. Zuber**).

Tratschin Jon Duri: Sequenzanalytische Studien an der thermophilen Lactatdehydrogenase aus *Bacillus stearothermophilus* und *Bacillus caldotenax* (*H. Zuber**).

Pharmazeutisches Institut

Bock Ursula: Quantitative gaschromatographische Bestimmung biogener Amine als Pentafluorbenzol-Derivate im Picoramm-Bereich (*P. G. Waser**).

Bornand Eric: Synthese und pharmakologische Wirkung einiger 1- und 1,4-substituierter Phthalazine (*J. Büchi**).

Gattiker Caspar Vital: Zur quantitativen Bestimmung von Atropin bzw. Scopolamin neben Morphin bzw. Hydromorphon in Injektionslösungen unter Berücksichtigung der Aspekte der Qualitätskontrolle (*J. Büchi**).

Keller Paul: Synthese einiger ringssubstituierter 2-(ω -Dialkylaminoalkoxy)-pyridine mit lokalanästhetischen und antitussiven Eigenschaften (*J. Büchi**).

Meier Beat K.: Einsatz der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie zur qualitativen und quantitativen Bestimmung sowie zur Isolierung von Iridoid- und Secoiridoidglucosiden (*O. Sticher**).

Malik Mohiner Singh: Synthese and Study of Biological Activity of Procaine and Acetylcholine Analogs with Relatively Rigid Intermediate Chain (*J. Büchi**).

Institut für Toxikologie

Poiger Hermann: Interaktion der Tetracyclin-Antibiotika mit Ionen und Chelatoren: – Komplexbildung als Grundlage für die Analytik im biologischen Material, – Einfluss der Komplexbildung auf die intestinale Absorption (*Ch. Schlatter**).

Praxis, Technik

Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Freitag, 23. Februar 1979
im Werk Broc der Firma Nestlé S. A.

Zugleich mit der Generalversammlung (Protokoll siehe Seite 173) und der Verleihung des Preises des Schweizerischen Chemiker-Verbandes (siehe CHIMIA 33 (1979) 135, Ausgabe 4/79) wurde eine Vortragsreihe durchgeführt, die dem Hauptthema

Lebensmittelchemie und -technologie

gewidmet war.

Nachfolgend publizieren wir die drei Hauptvorträge.

La Législation sur les Denrées Alimentaires en Général et le Chocolat en Particulier

Société d'assistance technique pour produits Nestlé S. A., La Tour-de-Peilz



G. F. Schubiger *

1. Introduction

1.1 Les trois étapes de l'histoire de l'alimentation

Dans l'histoire de l'alimentation, qui pour finir est bien l'histoire de l'humanité, on peut distinguer au moins trois grandes étapes:

- *La grande révolution agricole* à l'époque néolithique (à partir de 7500 avant J. C.), lorsque l'homme apprit à cultiver la terre et à élever le bétail au lieu de se limiter à la cueillette et à la chasse.
- *Les grandes découvertes géographiques* (à partir du XV s.) qui ont permis de répandre dans le vieux monde des denrées si importantes que le riz, le maïs, la pomme de terre, la tomate, le cacao, le café (voir table 1).
- *La grande révolution industrielle* (dans laquelle nous vivons) qui a changé et change encore les habitudes

* Dr. G. F. Schubiger, Société d'assistance technique pour produits Nestlé S. A., CH-1814 La Tour-de-Peilz

alimentaires de l'homme en appliquant à l'alimentation les progrès de la chimie, de la physique, de l'art de l'ingénieur.

Table 1: Exemples de matières premières introduites dans l'alimentation de l'Européen à la suite des grandes découvertes géographiques

VII siècle, en provenance de l'Inde: canne à sucre
XV siècle, en provenance de la Chine: riz
XV siècle, en provenance du Moyen-Orient: café, épices
XVI siècle, en provenance de l'Amérique Centrale: cacao
XVI siècle, en provenance de l'Amérique du Sud: maïs, pomme de terre
XIX siècle, en provenance de l'Amérique du Sud: tomate
XIX siècle, en provenance de l'Europe même(!): betterave à sucre

1.2 Les trois buts de la législation alimentaire:

Si l'on examine ces trois étapes du point de vue de la législation alimentaire, on constate qu'elles sont caractérisées par trois préoccupations tout à fait typiques:

- au cours de la *première phase*, on a surtout voulu régler le commerce sur des principes d'honnêteté et on a avant tout légiféré en matière de contrôle des poids et des volumes.
- au cours de la *deuxième période* on s'est tout particulièrement soucié de protéger le consommateur contre toute tromperie concernant l'origine et la pureté des nouvelles denrées.
- au cours de l'*époque moderne* c'est par contre la protection de la santé du consommateur qui est devenu l'objet principal de toute action du législateur.

1.3 Les trois domaines de la technologie alimentaire:

L'homme a en effet développé (à partir de la deuxième moitié du siècle passé – voir table 2) des techniques d'une importance décisive dans les trois domaines de la

a) *conservation* des aliments traditionnels (par exemple par la chaleur, le froid, la concentration, la déshydratation, la lyophilisation);

b) *transformation* des matières premières (comme, par exemple, l'hydrogénation des huiles, l'hydrolyse de l'amidon, l'hydrolyse des protéines végétales);

c) *préparation* de nouvelles spécialités, par la création de nouvelles formules et l'invention de nouveaux procédés industriels.

C'est ainsi qu'est né aussi le chocolat, au cours du siècle passé; il s'agit d'un produit de la phantaisie de l'homme, sur la base des anciens mélanges des lointains Aztèques.

Table 2: Exemples de grandes découvertes dans la technologie alimentaire à partir du XIX siècle

sucre à partir de la betterave	1801,	première raffinerie à Passy (par les soins de Achard)
Chocolat industriel	1819	Cailler
Poudre de cacao solubilisé à l'alcali	1824	van Houten
Extrait de viande	1850	Liebig
Conservation par la chaleur	1832	Appert
Séchage du lait sur rouleau	1855	Hatmaker
Concentration du lait sous vide	1856	Borden
Transport de denrées réfrigérées	1858	Tellier
Farine lactée (pour nourrissons)	1867	Nestlé
Margarine	1869-70	Mège-Mouriès
Chocolat au lait	1875	Peter
Lait évaporé	1884	Mayenberg
Hydrolyse des protéines végétales	1890	Maggi
Poudre de lait atomisé	1901	Percy
Hydrogénation des huiles	1902	Normann
Hydrolyse de l'amidon	1911	Kirchhoff
Denrées surgelées	1922	Bird's Eye
Café soluble	1938	Nestlé

2. Questions relatives au chocolat

Dans le cas d'une denrée alimentaire comme le chocolat, les questions de droit alimentaire touchent essentiellement aux points suivants:

2.1 Matières premières

Parmi les différentes matières premières du chocolat, les graisses sont celles qui ont causé le plus de discussions. En effet, les arguments pour ou contre l'autorisation des *graisses végétales* dans le chocolat ont animé bien des rencontres internationales de l'après-guerre. Dans ce cas, il ne s'agit pas de protection de la santé (ces graisses sont en effet bien utilisées, par exemple, dans les articles de confiserie et dans la margarine) mais plutôt de philosophie de base et d'intérêts économiques. C'est ainsi qu'un chocolat anglais n'est pas pour l'instant légal en Suisse, du fait qu'il contient en général des graisses végétales (autour de 5%).

2.2 Additifs

Les additifs sont des substances qui ne sont pas consommées telles quelles mais qui sont introduites dans les denrées pour obtenir des effets particuliers.

Pour le chocolat, l'additif le plus typique est la *lécithine* (généralement obtenue à partir du soya). Par son emploi on peut rapidement réduire la viscosité du chocolat au moment où, à l'état liquide (environ 30°C), il est coulé dans les moules de tablettes ou bien il est déversé sur les bonbons dans les enrobeuses (Table 3). Cette action de la lécithine permet de limiter l'emploi de graisse (qui aurait été autrement nécessaire pour atteindre la viscosité désirée), d'où économie et réduction de calories.

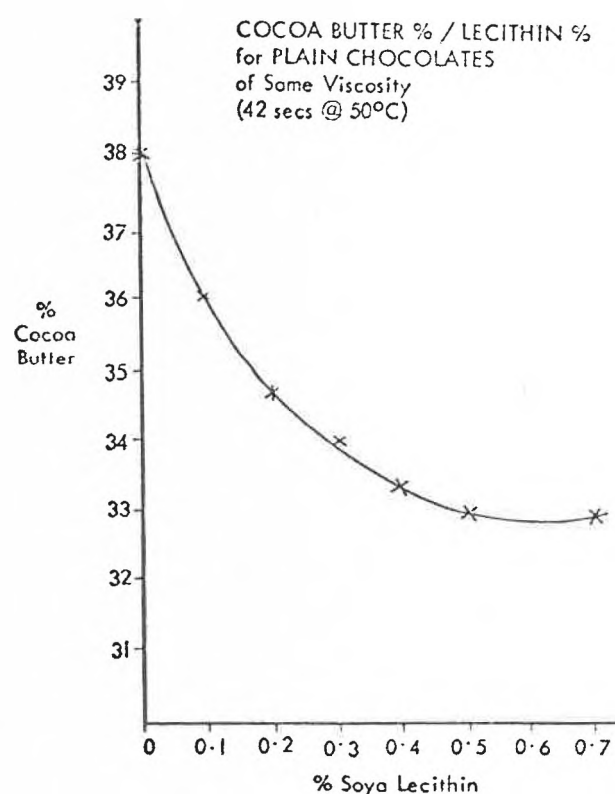


Table 3: Exemple d'additif à effet technologique particulier: la lécithine. Courbe d'abaissement de la viscosité du chocolat par addition de lécithine de soya

Litt.: B.D.Powell: 24th Pennsylvania Manufacturing Confectioners Association—Production Conference, p. 70 (1970).

La découverte de l'effet de la lécithine remonte aux années '30; elle a le grand avantage d'utiliser un additif qui est naturellement présent dans certains aliments et qui ne présente pas de problèmes toxicologiques. Ceci n'est pas toujours le cas. La saccharine ou l'amarante (colorant rouge) sont là pour le démontrer. C'est ainsi que le législateur moderne exige une évaluation toxicologique minutieuse pour chaque additif avant d'en autoriser l'emploi; les substances qui ont passé les tests sont incluses dans les listes positives, qui ont remplacé presque partout les anciennes listes néga-

tives des substances défendues (toutes les autres étant alors permises).

2.3 Contaminants

Pesticides et métaux lourds constituent les soucis majeurs. Dans le cas du chocolat, il pourrait s'agir de résidus de bromure de méthyl (avec lequel on aurait fumigé les fèves de cacao pour les protéger contre l'attaque d'insectes) ou bien de quelques métaux lourds qui auraient contaminé l'une ou l'autre des matières premières.

2.4 Hygiène

Les intoxications microbiennes (par l'action, par exemple, de salmonelles, du clostridium botulinum ou de staphylocoques) constituent le danger le plus important dans le commerce des denrées alimentaires. Aux Etats Unis, la FDA les cite bien avant les pesticides et les additifs dans la liste des questions prioritaires (Table 4).

Le législateur impose au fabricant l'observance de codes de pratique en matière d'hygiène et fixe des spécifications pour chaque type de denrée (en relation à un plan d'échantillonnage et à une méthode bien déterminés).

Heureusement le chocolat, avec 1 % d'eau au maximum, n'est pas un aliment qui cause beaucoup de soucis à ce sujet.

2.5 Etiquetage

Aujourd'hui, le consommateur désire avoir beaucoup plus d'information que dans le passé.

A juste titre d'ailleurs, pourvu que l'éducation scolaire lui fournisse aussi les connaissances de base nécessaires pour apprécier l'information que le fabricant lui transmet. (Il faut donc exiger des programmes dans les écoles qui tiennent compte de ces exigences!)

Table 4: Liste des dangers principaux auxquels l'homme est exposé en relation avec l'alimentation

1. Infections par microorganismes et leurs toxines (par exemple: botulisme, salmonelles, staphylocoques, mycotoxines).
2. Malnutrition (due par exemple au manque de vitamines, oligolements).
3. Contaminants provenant de l'environnement (par exemple, mercure).
4. Substances toxiques naturellement présentes (par exemple, solanine dans les pommes de terre, amygdaline dans le manioc).
5. Résidus de pesticides.
6. Additifs alimentaires.

(Liste de priorités établie par la Food and Drug Administration-U.S.A.):

A.M. Schmidt: Food quality and safety: a century of Progress—Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, London 1975).

La liste complète des ingrédients, adoptée depuis une dizaine d'années – à titre volontaire – par tous les fabricants suisses de chocolat est une réponse à ce désir d'information.

La date en clair de durabilité minimum est un autre pas en train de se réaliser.

Que le prix, le poids, l'adresse du fabricant ou distributeur, etc. doivent apparaître sur l'étiquette avec la dénomination spécifique (en plus de la marque), va de soi-même.

3. Conclusion

Le chocolat a toujours joui d'un goodwill tout spécial. Linné, le grand botaniste suédois, ne s'est pas gêné d'appeler «theobroma cacao» («aliment des dieux») la plante qui produit les cabosses de cacao.

Toute armée a du chocolat dans sa ration de réserve... Le chocolat a bien une place privilégiée, même dans la législation.

Aspects Scientifiques de la Technologie Chocolatière

Société d'assistance technique pour produits Nestlé S.A., Broc



W. Rostagno *

* Dr. W. Rostagno, Développement Chocolat, Société d'assistance technique pour produits Nestlé S.A., CH-1636 Broc

Introduction – Un peu d'histoire

Le cacaoyer est un arbre de petite taille pouvant atteindre 5 à 7 m de hauteur moyenne. Originaire des bassins de l'Amazone et de l'Orénoque, est cultivé aujourd'hui dans la bande située entre 20° au sud et au nord de l'Equateur. Il prospère dans les terrains arrosés par des pluies abondantes et régulières (1000 à 1500 mm d'eau/an); la température doit se maintenir entre 20 et 32°C et jamais descendre au-dessous de 15°C. Le cacaoyer fleurit toute l'année: les fleurs sont minuscules et très nombreuses, mais un petit nombre seulement porte des fruits. Le fruit a un peu la forme d'un gros concombre pointu, passant du vert au jaune, brun ou rougeâtre à maturité. A cause de son poids, le fruit ne pousse pas au bout des branches, mais directement sur le tronc ou les tiges principales. A l'intérieur

du fruit sont logées 30 à 40 graines en 5 rangées. Ces graines, qui ont la dimension d'un gros haricot (environ 2 g à l'état frais et environ 1 g après séchage) et qu'on appelle les *fèves de cacao*, sont la matière première utilisée dans l'industrie du chocolat.

La découverte du cacao par les européens date de la conquête du Mexique en 1519, par *F. Cortez*. D'Amérique Centrale et du Sud, la culture du cacao s'étendit aux Iles Caraïbes, puis à l'Afrique et à l'Océanie.

En 1976, la production de fèves de cacao atteignit 1 511 000 tonnes:

	1000 tonnes	%
Afrique	1001	66.3
Amérique Centrale et du Sud	407	26.9
Caraïbes	42	2.8
Asie et Océanie	61	4.0
	1511	100.0

Les principaux pays producteurs de cacao sont le Ghana (26.3%), le Brésil (17%), la Côte d'Ivoire (15.3%) et le Nigeria (14.3%).

Les principaux pays consommateurs de cacao sont les USA (16%), l'Allemagne de l'Ouest (9%), l'Union Soviétique (9%), la Hollande (8%) et l'Angleterre (6%). Voir table 1.

Table 1: World consumption of raw Cocoa – 1976
(International Cocoa Organization, London)

	in 1000 tons	in %
USA	230	16
West-Germany	137	9
URSS	126	9
Holland	125	8
UK	81	6
France	35	2
Italy	33	2
Japan	32	2
Switzerland	15	1
Center and South America	242	16
Africa	165	11
Others	262	18
	1483	100

La Suisse ne consomme que 1% de la production mondiale de fèves de cacao; par contre elle vient en tête de liste pour la consommation per capita de chocolat et confiserie avec 9.4 kg/capita/an. Voir table 2.

Jusqu'à la fin du XVIII^e siècle, la technique de préparation du chocolat n'avait que très peu évolué depuis la conquête espagnole du Mexique: trituration à la main de fèves de cacao torréfiées sur une pierre chaude avec un rouleau également en pierre; mélange avec une partie égale de sucre; nouveau raffinage à la pierre; aromatisation avec vanille et cannelle et moulage.

Au début du XIX^e siècle commencent à paraître les premières machines à mélanger et broyer ainsi que les premiers fabricants industriels.

Deux dates ont une importance fondamentale:

Table 2: Year 1976 – Chocolate and confectionery

Country	Production (1000 tons)	Consumption (kg/capita)
USA	940	4.41
UK	389	6.36
Germany	357	6.40
France	180	3.97
Japan	128	1.19
Belgium	66	7.33
Switzerland	64	9.41
Italy	62	1.18
Austria	32	5.56
Finland	13	2.42

1828: *Van Houten* introduit l'extraction du beurre de cacao.

1875: *Daniel Peter* découvre une technique pour incorporer du lait au cacao et au sucre. La popularité de ce produit allait donner une nouvelle dimension à l'industrie chocolatière.

Fermentation

A l'intérieur du fruit, les graines sont entourées d'une pulpe mucillagineuse, sucrée, excellent milieu de culture pour le processus de fermentation auquel les graines vont être soumises. La fermentation est une opération déterminante pour développer un arôme de qualité. Si la fermentation est mal conduite, l'arôme sera de faible intensité et accompagné de fausses notes; sans fermentation, il sera pratiquement nul.

La pulpe contient approximativement 80% d'eau, 15% de sucre, 1.5% d'acide citrique et de petites quantités d'acides aminés et de sels minéraux. Son pH, 3.7, est dû essentiellement à l'acide citrique: le pH à l'intérieur de la graine est initialement de 6.6.

Par contamination naturelle, plusieurs microorganismes se développent dans le milieu constitué par les amas de graines et de pulpe: d'abord, les levures transforment les sucres en éthanol qui atteint une concentration de 3–4%; les enzymes pectiques liquéfient les mucillages et une partie de la pulpe s'écoule sur le sol. L'acide citrique disparaît, métabolisé par les levures ou perdu dans les «sweatings»: le pH monte (3.8–4.0). Dans ces conditions, les bactéries se développent rapidement et utilisent l'air pour transformer l'éthanol en acide acétique (2–3%).

La température atteint 45–50°C; le pH monte vers 4.5–5.0 car l'acide acétique formé est moins dissocié que l'acide citrique originellement présent. Sous l'action conjuguée de l'acide acétique et de la température, la graine de cacao perd son pouvoir germinatif. Avec la mort de la graine, le tégument devient perméable, le cotylédon se gorge des liquides fermentés de la pulpe, les membranes cellulaires se lysent, le contenu des cellules diffuse et est transformé par voie enzymatique et chimique. L'acidité à l'intérieur et à l'extérieur de la fève s'équilibre à pH 5.0–5.5. Les pigments anthocyanes

sont hydrolysés en cyanidine et glucose (ou arabinose) et les fèves (Forastero) perdent leur couleur violette initiale.

Table 3: Cocoa beans: composition (fermented and shell free)

Proteins	11.5 %
Lipids	53
Carbohydrates	9.5
Fibres, Cellulose	9.5
Polyphenols, Tanins	6.5
Organic Acids	1.0
Ash	2.0
Theobromin	1.5
Cafein	0.5
Water	5.0
	100.0 %

Table 4: Constituents of cocoa aroma.

No	Class of compound	Typical examples
24	hydrocarbons	limonene, β -pinene, o-, m-, p-xylene
15	alcohols	geraniol, linalool, phenylethanol
12	aldehydes	hexanal, 2 and 3 Me-butanal, phenyl-acetaldehyde
17	ketones	3-hexanone, menthone, acetophenone
16	acids	acetic, iso-valeric, caproic, benzoic
34	esters	Me and Et-phenylacetate; Et-esters of quoted organic acids
3	phenols	guaiacol
11	ethers and acetals	benzyl-ethylether
8	sulfur compounds	dimethyldisulfide, benzothiazole
9	furans	furfuryl alcohol
7	pyrroles	N-methyl-2-pyrrol - aldehyde
22	pyrazines	mono, di, and tri Me-pyrazine
3	nitriles	benzonitrile

181

From J. Agr. Food Chem. 19 (1971) 278

Dans la dernière phase de la fermentation, il peut y avoir protéolyse partielle et même un début de développement d'azote ammoniacal. L'air pénètre facilement; les polyphénols s'oxydent, se condensent. Amertume et astringence diminuent; l'intérieur de la fève se fissure et prend sa couleur définitive brun-chocolat. Ces réactions d'oxydation, condensation, brunissement se poursuivent durant le séchage et se complètent lors du rôtiage. Ce dernier est l'aboutissement d'un long processus visant à développer un arôme de cacao subtil, équilibré auquel participent des centaines de constituants:

- l'amertume est attribuée partiellement à la théobromine, la caféine et leurs complexes
- l'astringence dépend de la quantité de tannins et de leur degré d'oxydation ou de condensation
- l'acidité, surtout acétique, influence la note fruitée
- les composés aromatiques volatils (alcools, aldéhydes, esters, furans, pyrazines...) sont mis en évidence par centaines par chromatographie à gaz.

(Voir les compositions dans les tables 3 et 4).

Fabrication

Les fèves de cacao sont d'abord nettoyées, torréfiées, dégermées et dépelliculées: le produit qui en résulte (appelé gruë) est la partie comestible de la fève, dont il représente environ le 78 % en poids. Le gruë contient 55 % de beurre de cacao, enfermé dans les cellules du tissu végétal. Par broyage (au-dessous de 10–15 μ m), les cellules sont ouvertes et l'on obtient une pâte fluide dans laquelle les particules solides sont en suspension dans une phase grasse, liquide aux températures supérieures au point de fusion du beurre de cacao (34 °C). Par extraction partielle à la presse, on obtient d'une part le beurre de cacao et d'autre part la poudre de cacao. Le beurre de cacao entre dans la fabrication du chocolat, la poudre de cacao est utilisée pour préparer les boissons chocolatées et les desserts cacaotés. Les poudres de cacao ont une finesse inférieure à 75 μ m, et cela pour deux raisons:

- minimiser la sédimentation
- améliorer la sensation de finesse de la boisson.

Pour faire du chocolat, on mélange le cacao, le sucre, le lait et le beurre de cacao et ensuite on broie le mélange à moins de 25 μ m pour éviter toute sensation grossière sur le palais. L'opération a lieu en passant la pâte de chocolat entre des cylindres tournant à grande vitesse et de plus en plus serrés.

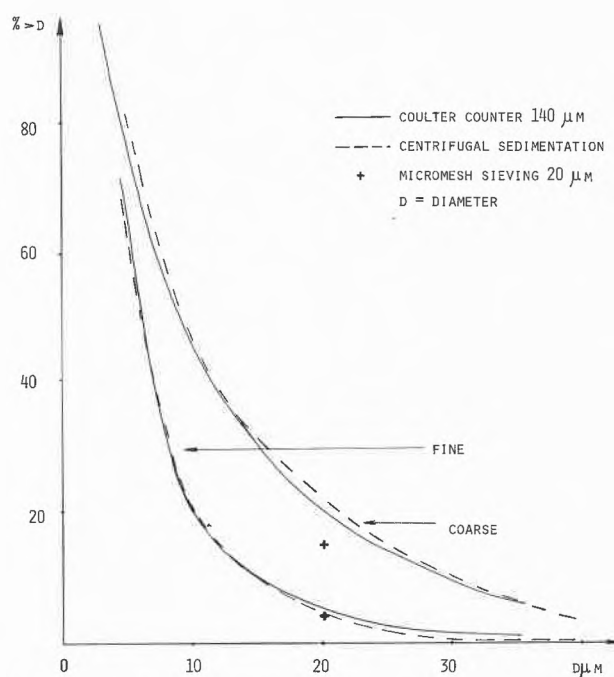


Fig. 1: Particle size distribution of milk chocolate.

Le contrôle de la finesse se fait par microscopie, sédimentation, microtamisage ou Coulter Counter (Fig. 1). La pâte est ensuite pétrie et aérée longtemps – de quelques heures à plusieurs jours selon le produit fabriqué et l'équipement utilisé – à des températures assez élevées: 50–70 °C pour les chocolats au lait; 60–85 °C

pour les chocolats noirs. Cette opération – qui s'appelle le conchage – élimine certains composés volatils (eau et acides, surtout acétique) et permet d'obtenir un mélange parfait et intime des ingrédients: avant conchage le goût des divers ingrédients se juxtapose: après le conchage, le mélange intime des ingrédients donne naissance à un nouvel arôme: l'arôme de chocolat.

Cet arôme est encore perfectionné et rendu plus flatteur par addition de substances aromatiques, notamment la vanilline.

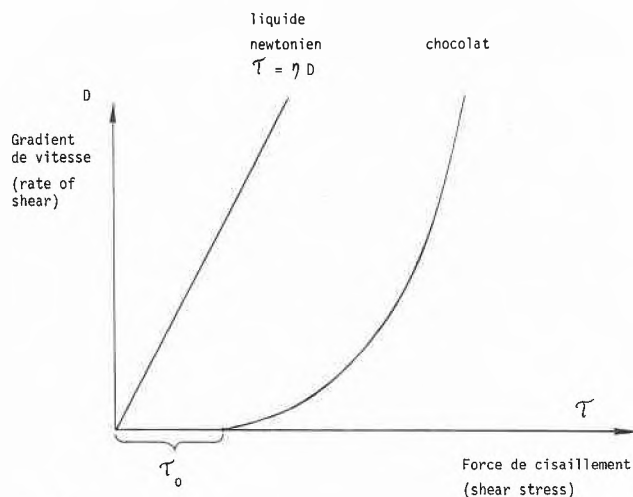


Fig. 2:

Liquide Newtonien

$$\text{Viscosité } \eta = \frac{\tau}{D}$$

ne varie pas avec le gradient de vitesse.

Chocolat

Viscosité plastique η_{PL}

varie avec le gradient de vitesse.

Le conchage a aussi une autre fonction: diminuer la viscosité de la pâte. Le chocolat n'est pas un corps newtonien et sa viscosité varie avec la vitesse de cisaillement (Fig. 2). C'est la force de cisaillement qui diminue de façon spectaculaire durant le conchage (Fig. 3). C'est aussi sur la force de cisaillement et donc sur les propriétés thixotropiques du chocolat, que la finesse des particules joue un rôle important (Fig. 4).

Une fois que le chocolat a été amené à la fluidité désirée, il faut encore le mettre en forme (moulage en tablette ou enrobage de bonbons) et le refroidir à température ambiante.

Cependant si la pâte de chocolat est simplement refroidie, le produit sera grossier et blanchi à cause du développement de gros cristaux de graisse. Il faut d'abord ensemer la masse avec des nucléi de cristaux correspondant aux formes cristallines stables et à haut point de fusion des triglycérides constituant le beurre de cacao. Cette opération s'appelle le tempérage; elle consiste à amener la température du chocolat à 28–29°C pour le chocolat au lait, à 29–30°C pour les cho-

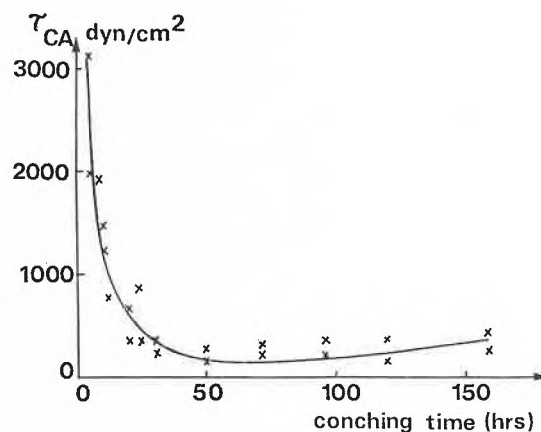


Fig. 3:

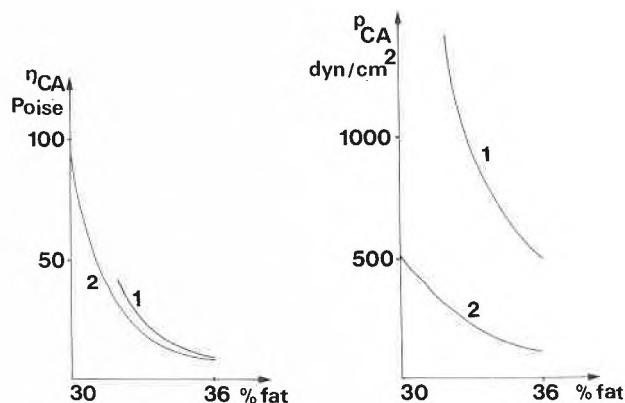


Fig. 4: Effect of particle size and fat content on Casson parameters for a plain Chocolate without lecithin

Chocolate 1 6.4 % particle > 20 μ (normal)

Chocolate 2 16 % particle > 20 μ (coarse)

colats noirs: à ces températures, seules les formes stables à point de fusion élevé peuvent cristalliser: les cristaux sont soigneusement dispersés par agitation dans toute la masse. Voici enfin la composition type des chocolats de base offerts sur le marché.

Valeur nutritive

Le chocolat contient des quantités appréciables des trois constituants majeurs des aliments: hydrates de carbone, lipides, protéines, ainsi que les vitamines A, B1, B2, D, E, les minéraux Ca, P, Mg, les acides gras polyinsaturés, spécialement pour les variétés contenant des amandes ou des noisettes. La présence de théobromine et caféine confère au chocolat un léger effet stimulant sur le système nerveux et les muscles.

La valeur énergétique (450–500 cal./100 g) (1890–2100 kJ/100 g) est élevée et fait du chocolat une sorte de «concentré de nourriture» très apprécié des sportifs et des militaires, dans les pic-nics et entre les repas («snack»). La conservation et la stabilité microbio-

Table 5: Composition of chocolate [%]

	Plain	Milk	White
Chocolate liquor	35–50	10–15	–
milk solids (1)	–	12–25	25–30
sugar	40–60	40–55	40–55
lactose (2)	–	5–11	8–12
cocoa butter	5–20	20–25	25–30
milk fat (2)	–	3.5–7.0	5.8–8.5
water	0.5–1.0	0.5–1.0	0.5–1.0

(1) included milk fat

(2) included in milk solids

logique du chocolat sont excellentes, à cause de la faible teneur en eau.

En Suisse, la consommation de chocolat représente 3–4 % de la diète totale. Mais le chocolat n'est pas consommé seulement pour sa valeur nutritive; tout aussi importante est sa valeur psychologique lorsqu'il est offert en signe d'affection ou consommé pour marquer une fête, un plaisir, un succès; le monde serait un peu plus triste sans chocolat!

Table 6: Chocolate composition

		White choc.		Milk choc.		Plain choc.	
		1)	2)	1)	2)	1)	2)
Total calories		545	21.8	498	19.9	470	18.8
ex lipids		302	46.5	297	39.6	249	38.3
ex carbohydrates		208	13.1	217	13.7	214	13.5
proteins	g	7.93	12.2	7.21	11	4.07	6.26
carbohydrates	g	54.38	13.6	57.19	14.3	57.97	14.5
lipids	g	35.86	47.8	29.96	39.9	29.70	39.6
poly-unsaturated	g	1.59	26.5	1.39	23.2	1.57	26.2
calcium	mg	289	28.9	221.85	22.18	23.8	2.38
magnesium	mg	30.6	7.6	48.70	12.12	81.0	20.35
phosphorus	mg	225	22.5	209.50	20.95	128.3	12.8
vitamins A	IU	337	6.7	306.60	6.12	39.25	0.78
B1	mg	0.08	5.3	0.08	5.3	0.06	4.0
B2	mg	0.40	23.5	0.31	19.23	0.06	3.5
C	mg	1.54	2.5	1.14	1.9		
D	IU	79.9	20.0	68.28	17.07	54.0	13.5
E	IU	2.51	8.3	2.0	6.67	2.7	9.0
iron	mg	0.17	0.94	0.82	4.56	2.05	11.39
copper	mg	0.30	15.0	0.42	21.0	0.7	35

1) per 100 g dry matter

2) in % of daily requirements

Chimie et physico-chimie des beurres de cacao et des graisses utilisées en chocolaterie et en confiserie



U. Bracco *

Nestlé S.A., La Tour-de-Peilz

Resumé

Le nombre, la dimension, la structure des acides gras présents dans le beurre de cacao et leur distribution spécifique sur sa molécule triglycéridique donnent au beurre de cacao des caractéristiques particulières.

L'analyse des propriétés physico-chimiques, qui couvre l'étude des données calorimétriques, des valeurs dilatométriques, des phénomènes de polymorphisme monotrope, a permis de mettre

en évidence la spécificité du comportement du beurre de cacao sous sa forme liquide et sous ses différentes formes cristallines.

Ces caractéristiques influencent et conditionnent les paramètres utilisés en technologie chocolatière et confèrent aux chocolats et aux produits de confiserie des qualités organoleptiques particulières (texture, fondant, casse, brillant).

D'autres graisses naturelles peuvent se comporter de façon identique au beurre de cacao et les remplacer partiellement ou totalement dans les conditions exigées par la législation alimentaire. La technologie des corps gras applique actuellement des procédés spécifiques pour la préparation de matières grasses ou mélanges de corps gras analogues au beurre de cacao, tels que fractionnement à sec et en solution, élaïdination, hydrogénation sélective, interestérification et procédés de synthèse.

Ces nouvelles matières premières exigent des techniques analytiques et de calcul perfectionnées (HPLC, GLC sur colonne capillaire) pour être identifiées et dosées.

L'étape de l'empirisme dans le domaine des corps gras, et en particulier de ceux destinés à la confiserie, a fait place à une étude scientifique et systématique des propriétés des lipides, basée sur des techniques analytiques extrêmement sensibles et spécifiques. Celles-ci permettent d'une part l'évaluation de matières premières nouvelles potentiellement sur le marché, et d'autre part le choix de la technique à appliquer pour leur transformation.

I. Introduction

La plupart des produits alimentaires sont des mélanges

* Dr. U. Bracco, Société d'assistance technique pour produits Nestlé S.A., CH-1814 La Tour-de-Peilz

complexes qui se présentent en général sous la forme d'émulsion. Ces systèmes permettent d'incorporer en phases hydro- et lipophile des substances ayant des caractères spécifiques et qui définissent le produit. Le chocolat n'échappe pas à cette règle et peut être défini comme une émulsion, dont les particules hydrosolubles (sucres, solides lactiques non gras, solides du cacao non gras) sont dispersées dans une phase continue externe lipophile:

- le beurre de cacao,
- ou le mélange beurre de cacao/matières grasses lactiques,
- ou encore un mélange gras: beurre de cacao/matière grasse lactique/huiles provenant des graines oléagineuses: noisettes, amandes, par ex.

J'aimerais discuter ici du beurre de cacao et en particulier de sa composition, de sa structure, de la relation entre structure, composition et comportement physico-chimique. Ce sont en effet les caractéristiques physico-chimiques du beurre de cacao, en tant que phase externe de l'émulsion, qui influencent les caractéristiques organoleptiques du chocolat.

D'autres graisses que le beurre de cacao sont utilisées en confiserie et en chocolaterie, en accord avec les législations des différents pays: nous en examinerons leur nature, leur technologie et leurs propriétés.

II. Beurre de cacao: Structure

Toute graisse naturelle est définissable par sa composition en acides gras qui forment en quelque sorte le «finger print» de la graisse [1]. Le beurre de cacao n'échappe pas à cette règle mais il se différencie des

autres graisses naturelles par un nombre limité d'acides gras: en effet, les acides palmitique, oléique et stéarique constituent 95 % des acides gras totaux, ce qui est plutôt rare dans les graisses naturelles (Fig. 1) [2].

Le nombre restreint d'acides gras réduit nécessairement la possibilité mathématique d'avoir un grand nombre de triglycérides (Fig. 2 et 3) [3]. Nous utilisons deux méthodes pour la détermination de la structure glycéridique:

- une *technique mathématique*, basée sur la composition en acides gras et sur une modification de la distribution 1,3–2 random,
- et une *technique analytique*, basée sur les analyses suivantes:
 - dosage des triglycérides par CCM/AgNO₃,
 - dosage des triglycérides par chromatographie en phase gazeuse (Fig. 3),
 - dosage des acides gras fixés dans la position 2 du triglycéride.

Le beurre de cacao se présente donc selon la structure suivante: distribution des triglycérides entre C₄₈ et C₅₆, positions externes des triglycérides occupées par les acides saturés (Fig. 4). Il n'y a donc pratiquement pas d'isomérisation intramoléculaire, tout au moins dans le cas de beurres de cacao qui n'ont pas subi de traitements thermiques importants (Fig. 5) [4–5].

Cette composition et cette structure donnent au beurre de cacao ses caractéristiques physico-chimiques et de stabilité particulières qui en font la graisse de choix pour des articles chocolats et de confiserie.

Deux mots sur la stabilité vis-à-vis des dégradations les plus connues des corps gras: les dégradations lipoly-

Fig. 1: Composition en acides gras de différents beurres de cacao.

	Ghana, Lagos, Côte d'Ivoire	Cameroun, Congo	Bahia, Thomé, Gabon	Nelle Guinée, Bornéo	Samoa, Ceylan	Amérique Centrale	Vénézuéla, Arriba
Acide Palmitique	26,9–29,3	24,7–28,1	24,3–27,0	26,0–31,9	25,6–31,1	25,8–30,2	26,4–30,3
Acide Stéarique	33,4–35,7	33,0–37,2	31,8–36,5	32,6–36,5	33,5–37,0	31,6–37,2	32,6–37,6
Acide Oléique	32,2–34,0	32,6–35,8	33,7–38,1	30,6–34,7	30,6–36,2	31,1–34,6	32,1–34,6
Acide Linoléique	2,3– 3,4	2,2– 3,8	2,5– 4,2	1,9– 2,9	1,4– 2,9	1,7– 3,3	1,7– 3,3

Fig. 2: Composition en triglycérides de différents beurres de cacao.

	13	14	15	16	17	18	20	21	27	29	30	42
	Dahomey	Ghana	Côte d'Ivoire	Togo	Arriba	Bahia	Nigéria	Costa Rica	Mara-caïbo	Samoa	Sanchez	Nigéria
C ₄₆												
C ₄₈	0.265	0.229	0.235	0.191	0.236	0.102	0.174	0.179	0.179	0.200	0.134	0.184
C ₅₀	18.689	19.235	19.404	19.363	20.265	18.176	19.228	20.902	25.220	20.825	18.719	19.082
C ₅₂	47.911	48.139	48.326	48.661	48.577	48.345	48.516	48.374	49.398	48.852	48.257	48.372
C ₅₄	32.402	31.805	31.510	31.452	30.614	33.028	31.873	30.130	24.777	29.995	32.721	32.079
C ₅₆	0.733	0.594	0.525	0.333	0.308	0.349	0.209	0.415	0.426	0.129	0.170	0.284
C ₆₄												
C ₅₀	1.734	1.653	1.624	1.624	1.511	1.871	1.658	1.441	0.982	1.440	1.748	1.681
C ₅₄ × C ₅₂	83.08	79.57	78.48	79.03	73.40	87.84	80.44	69.71	48.51	70.35	84.35	81.31

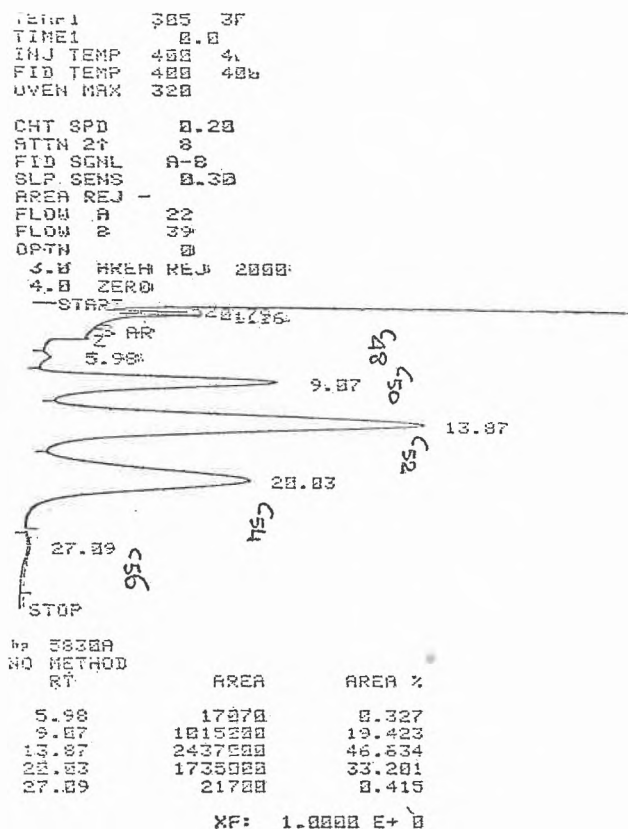


Fig. 3: Dosage des triglycérides du beurre de cacao par GLC.

Fig. 4: Structure triglycéridique du beurre de cacao.

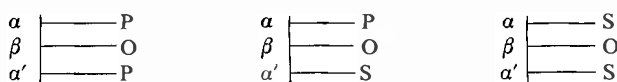
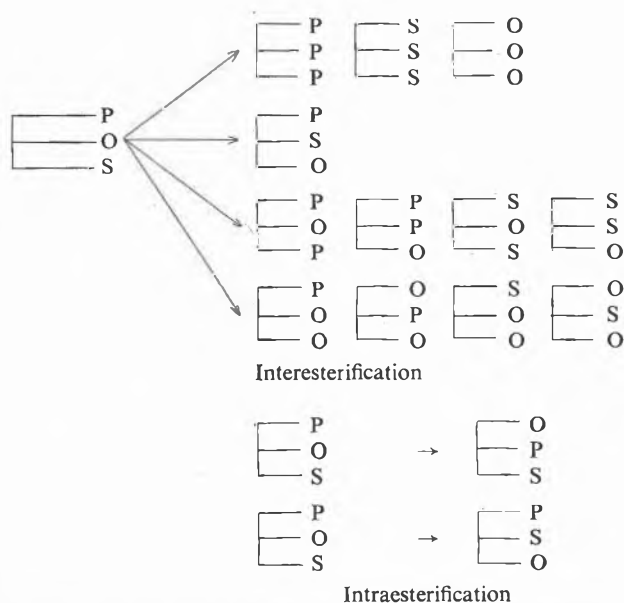


Fig. 5: Interestérisation et intraestérisation possibles du beurre de cacao.



tique et oxydative. La lipolyse, phénomène très fréquent et redouté dans le domaine laitier (cas des matières grasses lactiques riches en acides gras à courte chaîne) est une dégradation presque inconnue dans le beurre de cacao, pour deux raisons:

- d'une part, aucun des nombreux microorganismes présents dans la fève de cacao, et responsables de la fermentation du cacao, n'a été reconnu comme lipolytique,
- d'autre part, une éventuelle lipolyse exogène libérerait des acides gras à longue chaîne, donc non hydrophiles et ayant un seuil de perception très haut.

La détérioration oxydative est négligeable du fait de l'absence de diènes, de la stéréoposition de l'insaturation et du contenu élevé en tocophérols, en particulier en isomères γ , au bon pouvoir antioxydant [6].

Les caractéristiques physico-chimiques qui font du beurre de cacao l'ingrédient de choix et qui découlent de la structure discutée précédemment sont:

- le comportement à la fusion,
- les valeurs dilatométriques et calorimétriques,
- la cristallisation et les phénomènes polymorphes,
- les caractéristiques pénétrométriques.

Toutes ces caractéristiques exigent des conditions opératoires bien définies (stockage, tempéage, refroidissement, moulage) pour le traitement des masses de confiserie, le tout faisant partie de la technologie particulière du chocolat.

Les techniques utilisées couramment pour déterminer les propriétés physiques d'un beurre de cacao sont:

- Résonance Magnétique Nucléaire* à impulsions ou à basse résolution pour la détermination du «Solid Fat Index». En effet, nous exigeons qu'un beurre de cacao, ou toute autre graisse de confiserie utilisée pour son remplacement, ait un comportement à la fusion très particulier, résumé par l'allure de la courbe représentant le «Solid Fat Index», c'est-à-dire le % de phase solide à une température donnée (Fig. 6).

- La Calorimétrie Différentielle* qui offre des indications précieuses sur l'intervalle total de fusion des différentes formes cristallines du beurre de cacao, leur chaleur latente de fusion, leur dilatation de fusion (Fig. 7).

- La Spectrographie aux rayons X*, qui permet de mettre en évidence l'état cristallin du beurre de cacao et les phénomènes de polymorphisme qui y sont liés [7]. En effet, les triglycérides peuvent se solidifier sous diverses formes cristallines avec des dénominations spécifiques, qui diffèrent, à l'échelle moléculaire, par l'inclinaison des chaînes carbonées des acides gras par rapport aux plans interréticulaires de la maille cristalline, et à l'échelle macroscopique, par leur point de fusion et leur densité [8].

Dans le cas du beurre de cacao, nous sommes en présence d'un *polymorphisme monotrope*, c'est-à-dire qu'on admet qu'un seul état cristallin est réellement stable. Les autres états sont métastables et tendent à se trans-

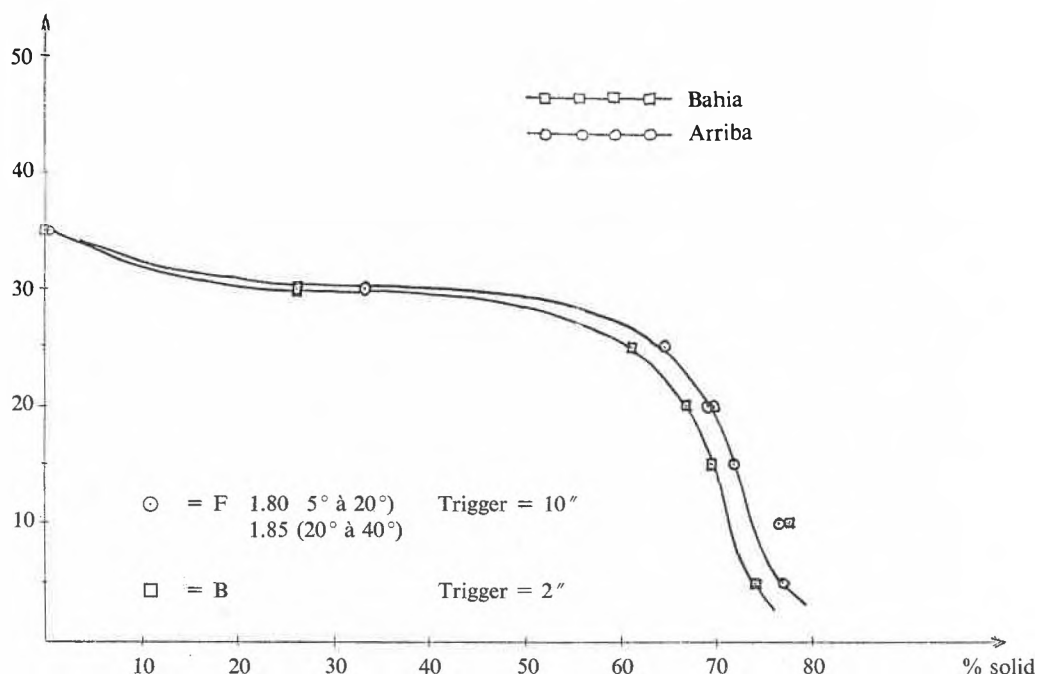


Fig. 6: Solid Fat Index (SFI) des beurres de cacao.

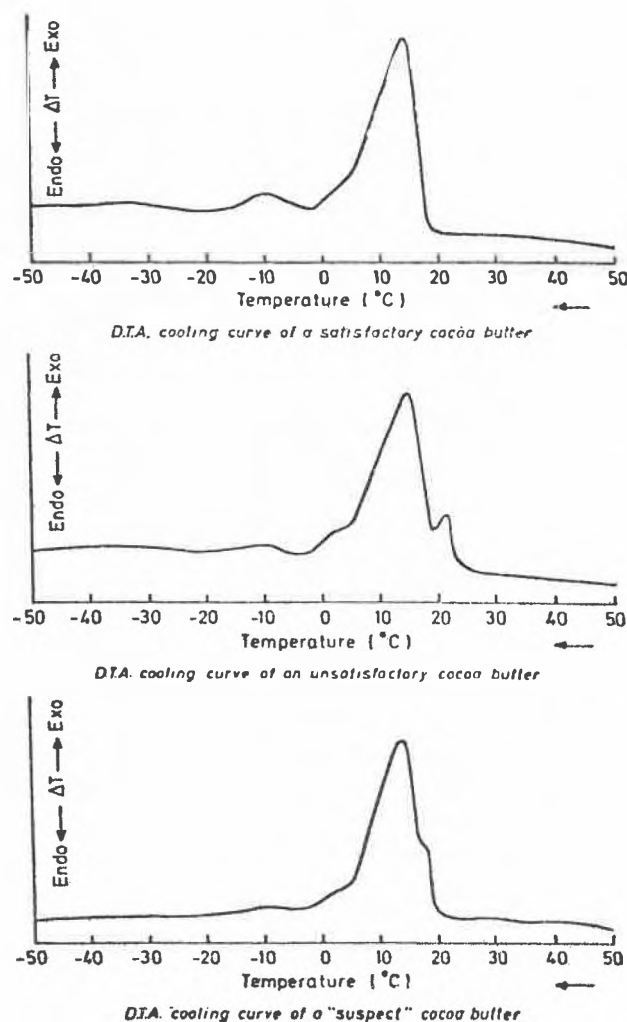


Fig. 7

former en forme stable, sans qu'il soit possible de définir nettement les températures de transition.

En technologie chocolatière, le phénomène du polymorphisme cristallin du beurre de cacao détermine des conditions de température particulières et spécifiques à chaque masse au moment du moulage et de l'enrobage. C'est ce qu'on appelle le tempérage, qui tend à promouvoir une cristallisation stable (du type $\beta' \rightarrow \beta$) dans le produit fini.

Si l'on considère les triglycérides principaux du beurre de cacao, l'intervalle de fusion de leurs formes polymorphes (obtenu par calorimétrie différentielle) et les points de fusion des triglycérides au sein du beurre de cacao, on constate que la zone de températures usuellement choisie pour le tempérage est suffisamment basse pour permettre la formation des germes β' des triglycérides essentiels du beurre de cacao, ce qu'amorce la cristallisation successive de la masse.

En définitive, et le cas est rare dans les corps gras naturels, le beurre de cacao peut être théoriquement comparé à un triglycéride pur, symétrique à 95%. Cette configuration lui confère deux caractéristiques essentielles:

- un intervalle de fusion «court» et dans des limites adéquates,
- la possibilité de maîtriser ses caractéristiques cristallines, qui jouent un rôle primordial sur sa structure.

Il est évident que, pratiquement, le beurre de cacao est une solution solide de glycérides, qu'il cristallise en donnant des cristaux mixtes constitués de différents glycérides entrant dans sa composition.

L'apparition de ces cristaux mixtes n'est possible que grâce à l'analogie de structure moléculaire des glycérides.

Fig. 8: Natural fats as cocoa butter substitutes; analytical characteristics.

Family	Botanical name	Common name	Analytical values			Fatty acid composition						Triglyceride composition			Reference
			Iodine	Saponif.	M. P. °C	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈₌	C ₁₈₌₌	C ₂₀	Sat.	Mono uns.	Poly uns.	
Dipterocarpeae	<i>Shorea robusta</i>	Sal oil	34–36	181–189	30–35	–	5	44	42	3	6	2	64	34	Nestlé Research Lab.
	<i>Shorea stenoptera</i>	Illipe butter	31–33	190–196	34–38	–	19–21	40–42	35–38	>1	–	4	79	17	Nestlé Research Lab.
	<i>Vateria indica</i>	Malabar tallow	35–38	185–190	34–36	1	12	41	45	1	–	2	74	24	(1)
Euphorbiaceae	<i>Sapium sebiferum</i>	Chinese veg. tallow	27–33	199–204	38–44	5	60	2	33	–	–	26	56	18	(2)
Gnetaceae	<i>Gnetum scandens</i>	–	93	199	–	–	14	56	27	3	–	–	–	–	(2)
Guttifera	<i>Garcinia indica</i>	Kokum butter	33–35	189–195	38–42	1	4	53	40	2	–	2	74	24	(1)
	<i>Garcinia morella</i>	Gamboge	38–46	189–195	30–34	1	7	42	43	6	1	3	45	50	(1)
	<i>Platonia insignis</i>	Bacury	39–44	191–201	54–58	1	55	7	33	4	–	24	56	25	(2)
Sapotaceae	<i>Dumoria heckeli</i>	Maccoré	53	192	24–26	–	3	38	58	1	–	1	10	89	Nestlé Research Lab.
	<i>Madhuca butry.</i>	Phulwara butter	45	194	40–42	–	60	4	36	4	–	8	69	23	(3)
	<i>Palagium oleosum</i>	Siak nuts	38	187	35–39	–	6	54	40	–	–	2	77	21	(1)
	<i>Butyrospermum parkii</i>	Karité-Shea	51–60	180–198	32–34	–	6	40	50	4	–	–	52	48	(3)
Sterculiaceae	<i>Theobroma grandiflorum</i> S.	Cupu Assu	37	195	32–34	1	8	34	41	2	9*	–	–	–	Nestlé Research Lab.
	<i>Theobroma bicolor</i>	Lupu	38–45	188–189	30–32	–	–	–	–	–	–	–	–	–	(2)
	<i>Theobroma cacao</i>	Beurre de cacao	35–41	188–196	33–35	0.1	25–27	32–36	33–38	2.6–4.1	0.5–1	3	78	19	Nestlé Research Lab.

* *Theobroma grandiflorum* S. contains 2% of behenic acid (C₂₂).

Ceci nous amène au problème de l'utilisation d'autres graisses en chocolaterie. Nous nous trouvons confrontés à deux aspects du problème:

- la substitution totale du beurre de cacao dans des articles de confiserie sans appellation «chocolat», et
- le remplacement partiel du beurre de cacao dans des articles commercialisés sous le nom de «chocolats», ce qui n'est permis actuellement que dans certains pays (U.K., Scandinavie et pays à législation anglaise).

Il est évident que, techniquement, le problème le plus difficile est le remplacement partiel du beurre de cacao et la production de ce qu'on appelle les «CBE» (Cocoa Butter Equivalents). Les matières grasses ou les mélanges de matières grasses à utiliser doivent présenter des caractéristiques physico-chimiques déterminées, et par conséquent une structure cristalline, une composition et une structure glycéridique proches de celles du beurre de cacao, permettant la formation de cristaux mixtes dont le comportement doit être similaire à celui des cristaux mixtes du beurre de cacao pur.

L'autre catégorie de graisses, les succédanés proprement dits, ou «CBS» (Cocoa Butter Substitutes) doivent avoir un comportement identique à celui du beurre de cacao, mais ici le problème de la compatibilité ne se pose pas.

Il va de soi que la catégorie «CBE» est limitée par les caractéristiques exigées pour les graisses, tandis que les «CBS» peuvent être fabriqués à partir d'un large éventail de matières grasses au moyen de transformations industrielles que nous verrons en détail.

Les graisses que leurs caractéristiques physiques permettent d'utiliser comme remplaçants du beurre de cacao peuvent être divisées en trois catégories:

- a) graisses naturelles, qui par leur composition et leurs propriétés, peuvent remplacer le beurre de cacao sans demander aucune transformation industrielle ou réarrangement moléculaire,
- b) graisses et huiles provenant de la transformation industrielle de produits naturels, par hydrogénation, interestérification, cristallisation, fractionnement à l'aide de solvant, élaïdination, par exemple,
- c) graisses de synthèse provenant de l'estérification directe d'acides gras et glycérol, de l'estérification de l'acide oléique et de diglycérides.

Nous ne pouvons pas passer en revue tous les aspects technologiques des traitements des corps gras pour les transformer en succédanés de beurre de cacao, et je me limiterai à donner ici quelques exemples.

Un nombre restreint de graisses naturelles présente des caractéristiques de structure semblables à celles du beurre de cacao, c'est-à-dire une composition en nombre restreint de triglycérides, insaturation à 95% en position 2, etc. ... (Fig. 8).

Ce sont des graisses appartenant à différentes familles dont quelques unes ont un intérêt purement scientifique; d'autres, par contre sont déjà commercialisées

en quantités importantes. Ces graisses sont assez difficilement identifiables et dosables, en mélange avec le beurre de cacao. Nous avons indiqué deux méthodes de détermination:

- le calcul du rapport stigmastérol/campestérol, typique de ce type de graisses (Fig. 9),
- le rapport des triglycérides C_{54} (SOS) et C_{50} (POP). On a remarqué que le rapport C_{54}/C_{50} donne une ligne de régression (Fig. 10), sur laquelle on retrouve tous les beurres de cacao d'origines différentes. En général les succédanés sont des graisses de type SOS (C_{54}) par exemple Shea, Sal, Illipé, et se situent à droite de la courbe, même si elles contiennent de faibles quantités de C_{50} provenant du fractionnement de l'huile de palme.

Fig. 9: Rapport des stérols dans différentes graisses.

R	Stigmastérol	Campestérol	Valeurs trouvées dans la littérature
Beurre de karité	0.441		
Choclin	0.961	0.693	0.50-0.92
Coberine	1.338	1.360	1.290 0.31-0.60
Illexao			0.38
Palmy MM (s)			0.40
Graisse de sal	0.510	0.608	0.625
Beurre d'illipé	0.314	0.364	0.438
Beurre de cacao, témoin	3.078	3.199	2.889
Beurre de cacao, désodorisé	2.879	2.879	2.889
Pelures de cacao	1.368	1.052	
Stéarate de palme	0.613		
Calvetta	0.565	0.820	0.58-0.61
Beurre fondu			
Mango	1.032	1.773	0.995
Kokum	0.435	0.432	
Dhupa			
Noisettes	0.549		
Amandes	0.287	0.357	0.750
Huile d'olive	0.461	0.311	0.5 (fr.) 0.3 (it)
Huile de café	1.498	2.240	1.053

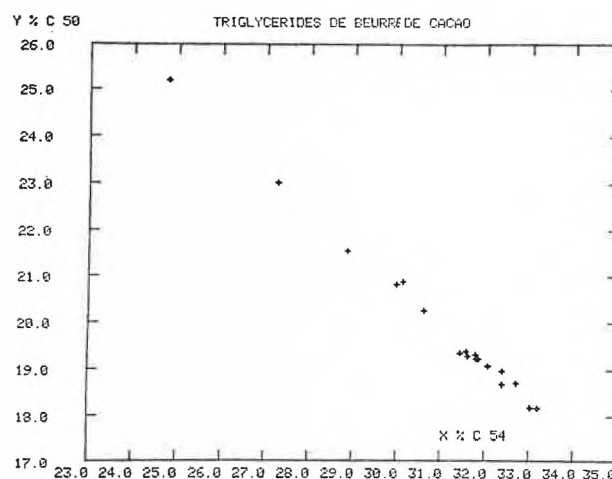


Fig. 10: Courbe de régression pour le rapport C_{54}/C_{50} dans les beurres de cacao.

La *technologie* généralement appliquée pour la production des succédanés est le *fractionnement*, permettant théoriquement d'obtenir, à partir d'une graisse naturelle, un triglycéride pur ayant un comportement physico-chimique proche du beurre de cacao.

Les graisses soumises à un fractionnement sont d'une part les graisses lauriques (coco, palmkernel) qui donnent des triglycérides mixtes trilaurine/trimyrstine (CBS) et d'autre part les graisses du type huile de palme, «tallows» (suifs), qui livrent la fraction POP (C_{50}) utilisable avec la fraction SOS dans la fabrication des CBE. Ces types de fractionnements peuvent être obtenus soit par cristallisation à l'aide d'un solvant (acétone, 2-nitropropane-hexane), soit à sec par une technique de cristallisation dirigée et filtration sous vide.

La technologie des matières grasses a fait des progrès considérables au cours des dernières années et d'autres techniques sont actuellement utilisées, telles que:

- fractionnement à l'aide d'un solvant (coco, palmiste, shea, illipé, palme),
- hydrogénation (soya, coton, palme),
- élaïnisation (soya),
- réarrangement moléculaire (graisses lauriques et non lauriques, tallows),

L'industrie pétrochimique: Perspectives de la production et de l'investissement jusqu'en 1985

Le rapport de l'OCDE* traite des tendances de la demande, de la disponibilité des produits de départ et des investissements dans l'industrie pétrochimique des pays de l'OCDE jusqu'en 1985. Il porte sur quatre produits pétrochimiques de base: l'éthylène, le propylène, le butadiène et le benzène. Une analyse succincte de l'évolution probable de la situation dans les pays non Membres est également présentée.

Les éléments suivants ressortent notamment de l'étude, réalisée par un Groupe ad hoc du Comité de l'Industrie de l'OCDE:

- la demande de l'ensemble des composés pétrochimiques a connu des taux de croissance particulièrement élevés au cours de la période antérieure à 1973, mais dès avant la crise du pétrole, certaines indications montraient que la situation était en train de se modifier; la période qui s'étend jusqu'en 1985 se caractérisera probablement par une croissance modérée;
- sur la base des hypothèses retenues, il paraît probable que l'approvisionnement en produits de départ sera suffisant jusqu'en 1985, mais il pourrait ne plus en aller de même par la suite;
- compte tenu de l'accroissement du coût des installations nouvelles, le financement de la capacité de production nécessaire pour répondre à la demande prévisible jusqu'en 1990 exigera des capitaux très importants; ces besoins de capitaux se feront sentir dans une période où, en raison du ralentissement de la croissance et de la réduction de la marge brute d'auto-financement, le montant des fonds provenant des ressources propres des entreprises et la propension à investir dans l'industrie pétrochimique diminueront;
- l'industrie pétrochimique des pays de l'OCDE devra affronter

* «L'industrie pétrochimique: Perspectives de la production et de l'investissement jusqu'en 1985», 77 pages, FF 32. Organisation de coopération et de développements économiques, Paris 1979. OCDE, Paris

- synthèse (diglycérides des graisses naturelles - palme, soya - et acide oléique).

En conclusion, le beurre de cacao a une structure spécifique qui en conditionne le comportement physico-chimique et qui influence les propriétés organoleptiques des chocolats et des produits de confiserie. D'autres graisses naturelles ont des propriétés analogues à celles du beurre de cacao, mais elles exigent une technologie particulière pour leur conférer les mêmes performances. On peut affirmer qu'on a abandonné, dans tout ce domaine, une approche purement empirique au profit d'une étude réellement scientifique.

Références

- 1 Mehlenbacher, W.: Analysis of Oils and Fats (1960).
- 2 Riedl, O.: Gordian, 1532, (1964).
- 3 Fincke, A.: Communication Personnelle (1979).
- 4 Wathelet, J.P.: Revue Fse Corps Gras, 24 (1977) 195.
- 5 B.F.M.I.R.A., Studies on Satisfactory and Unsatisfactory Cocoa Butter, Res. Rep. No. 205 (1974).
- 6 Erickson, J.: J. Food Science 38 (1973) 11596.
- 7 Giddey, C.: Revue Int. Chocolatière, 8 (1953) 266.
- 8 Becker, K.: Int. Congress on Cocoa and Chocolate Research, Munich (1974).

une concurrence croissante de la part de nouvelles zones de production, et particulièrement de celles qui disposent de ressources abondantes de matières premières et de capitaux (pays de l'OPEC et du COMECON).

Jahresbericht 1978 des Schweizerischen Komitees für Chemie

1. *Wissenschaftliche Tätigkeit*
Tagungen im Rahmen der Mitgliedsgesellschaften.
2. *Internationale Beziehungen*
Bei folgenden Anlässen waren Vertreter des Komitees anwesend: Versammlung des Komitees für EUCHEM-Konferenzen in Madrid (24.2.), Colloque International du C.R.N.S. «Images de la Chimie» in Mulhouse (9. und 10.6.), Generalversammlung und Versammlung des Exekutiv-Komitees der FECS in Dubrovnik (14.-16.6.), Congresso della Chimica Italiana in Merano (18.-23.6.), IUPAC Pesticides Congress in Zürich (24.-28.7.) und 75. Jahrestag der Real Sociedad Espanola de Fisica y Quimica in Madrid (2.-7.10).
3. *Bemühungen in den Bereichen von Ausbildung, Koordination, Information*
Die Kommission für Unterrichtsfragen hat sich hauptsächlich mit dem Chemie-Unterricht für Gymnasiasten und Medizin-Studenten befasst. Im Rahmen der ILMAC 1978 hat die Kommission für Öffentlichkeitsarbeit zwei Eröffnungsvorträge und ein Podiumsgespräch zum Thema «Die Chemie in Basels Gegenwart und Zukunft» organisiert. Die neu gegründete Informationsstelle bemühte sich um die Beschaffung der für ihre Tätigkeit notwendigen Unterlagen.
4. *Administrative Tätigkeit*
Die Sitzungen des Komitees fanden am 3.3.78 und 10.11.78 in Bern statt. Am 3.3.78 wurde eine Sitzung der Sektion II der SNG durchgeführt. D.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Protokoll der 60. Generalversammlung

Freitag, 23. Februar 1979, 14.00 Uhr, im Vortragssaal der Firma Nestlé in Broc-Fabrique.

Anwesend (laut Präsenzliste): 45 Mitglieder.

Entschuldigt: die Herren Dr. R. Burkard, P. Koller, dipl. Chem. HTL, Dr. H. U. Reich, Dr. M. Rutishauser, Ch. Schäfer, dipl. Chem. HTL, Prof. Dr. W. Simon und Prof. Dr. W. Weber.

Vorsitz: Prof. Dr. Tino Gäumann, Vizepräsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Nach Begrüssung der anwesenden Mitglieder durch den Vorsitzenden, welcher den aus beruflichen Gründen unerwartet verhinderten Präsidenten des SchV, Dr. Max Rutishauser, vertritt, wird zur Abwicklung folgender *Traktandenliste* geschritten:

1. Das Protokoll der 59. Generalversammlung vom 4. Februar 1978 (siehe CHIMIA 32 [1978] 138, Aprilheft) wird genehmigt.
2. Der Tätigkeitsbericht von Präsident Dr. M. Rutishauser für das Jahr 1978 (siehe CHIMIA 33 [1979], 33, Januarheft) wird genehmigt.

3. Rechnungsablage: Die von Quästor W. Burri, Ing. Chem., vorgelegte Jahresrechnung 1978 wird an die anwesenden Mitglieder verteilt und nach Verlesung des Berichtes der Rechnungsrevisoren (Dr. H. Zwicky und Ch. Gut, dipl. Chem. HTL) gemäss deren Antrag einstimmig verdankt und genehmigt.

4. Budget und Jahresbeitrag 1979: Das von Quästor W. Burri, Ing. Chem., zusammen mit der Jahresrechnung 1978 verteilte Budget für das Jahr 1979 basiert auf der Annahme, dass die bisherige Beitragsskala auch für das neue Jahr beibehalten wird. Es wird ohne Diskussion einstimmig genehmigt, und es werden die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1979 gemäss Antrag des Vorstandes wie folgt festgesetzt (jeweils das Abonnement der CHIMIA inbegriffen):

Ordentliche Mitglieder	Fr. 50.–
Studentenmitglieder	Fr. 25.–
Firmenmitglieder	Fr. 150.–

(Die Seniorenmitglieder, welche auf den Bezug der CHIMIA verzichten, zahlen gemäss den an der GV 1976 revidierten Statuten $\frac{1}{4}$ des Jahresbeitrages der ordentlichen Mitglieder.)

5. Wahl eines neuen Vorstandsmitgliedes: Der Vorsitzende erinnert daran, dass der Schweizerische Chemiker-Verband in seinem Vorstand immer ein Mitglied aus der Basler Chemischen Industrie hatte. Zuletzt war dies Herr Dr. J. Druey, der zwar noch Mitglied des Vorstandes ist, die Kontakte zur Industrie wegen Pensionierung aber nicht mehr in der bisherigen Weise betreuen kann. Der Vorstand schlägt deshalb als neues, in der Basler Chemischen Industrie tätiges Vorstandsmitglied, Herr Dr. Paul Rhyner vor, welcher seit dem Jahre 1961 Mitglied des SchV ist und in Firma Ciba-Geigy AG als Direktor die Forschungszentrale seiner Firma betreut. Hierauf wird Herr Dr. P. Rhyner einstimmig als neues Vorstandsmitglied des SchV gewählt.

6. Ausblick auf Tätigkeit 1979/81:

6.1. Zurückkommend auf den Tätigkeitsbericht 1978 und die darin enthaltene Mitgliederstatistik weist der Vorsitzende darauf hin, dass der Mitgliederbestand im Berichtsjahr per Saldo wieder eine leichte Abnahme zu verzeichnen hatte. Unter den Mitgliederabgängen sind insbesondere 6 Mitglieder zu erwähnen, welche wir durch den Tod verloren haben und die im Tätigkeits-

bericht für 1978 namentlich aufgeführt worden sind. Die Versammlung ehrt die Dahingegangenen in der üblichen Weise.

6.2. Mit Vergnügen kann der Vorsitzende andererseits mitteilen, dass dank der Aktivität unseres Aktuars, Herr Paul Koller, dipl. Chem. HTL, seit Jahresbeginn 1979 56 neue Mitglieder für den SchV gewonnen werden konnten.

6.3. An künftigen Veranstaltungen stehen, wie der Vorsitzende mitteilt, für 1979/81 vorläufig auf dem Programm des SchV:

– das 7. Internationale Farbensymposium, 24.–27. September 1979 in Interlagen;

– für 1980 ein neues Seminar in organischer Chemie;

– für 1980/81 ein Symposium über Katalysenprobleme;

– für 1981 die 8. ILMAC.

Von diesen Mitteilungen wird zustimmend Kenntnis genommen.

7. Verleihung des Preises des SchV 1978 (siehe CHIMIA 33 [1979] 135, Aprilheft): Herr Dr. J. Druey teilt mit, dass der Vorstand des SchV den Preis für 1978 auf Antrag der unter dem Vorsitz von Prof. Dr. W. Simon tätig gewesenen, begutachtenden Kommission des SchV Herrn Dr. H. E. van den Bergh (Institut für physikalische Chemie der ETH Lausanne) verliehen hat, in Anerkennung seiner hervorragenden Forschungsarbeiten, insbesondere auf dem Gebiete der photochemischen Isotopentrennung. Unter dem Beifall der Versammlung überreichen die Herren Dr. J. Druey und W. Burri, Ing. Chem., dem Preisträger die Urkunde über die Preisverleihung sowie (in diskreter Verhüllung) den Preis selbst. Der als Gast anwesende Preisträger bedankt sich anschliessend herzlich für die ihm zuteil gewordene Ehrung.

8. Umfrage und Verschiedenes: Das Wort wird nicht benützt. Um 14.28 Uhr kann der Vorsitzende die Versammlung als geschlossen erklären.

Der Protokollführer:

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

7. Internationales Farbensymposium

24. bis 27. September 1979 in Interlagen

Vortragsfolge

Montag, 24. September, vormittags

C. F. Bernasconi, University of California, Santa Cruz: *Neuere Vorstellungen über die Mechanismen der (hetero)aromatischen Substitution*

J. R. Penton und H. Zollinger, ETH Zürich: *Diazo Coupling Reactions of Aromatic Amines: Competition between N- and C-Coupling*

E. Schinzel und N. Schönberger, Hoechst AG, Frankfurt: *1,2,3,4-Oxathiadiazol-S-oxide – Fassbare Zwischenstufen bei der Synthese von 1,3,4-Oxadiazolen*

A. Klaus und P. Rys, ETH Zürich: *Cyclopalladierungsreaktionen an Arylazonaphthalinen*

M. Matsuoka und T. Kitao, University of Osaka: *A novel alkylation of α -substituted anthraquinones promoted by metal salts*

Montag, 24. September, nachmittags

K. Gewalt, Technische Universität Dresden: *Neuere heterocyclische Zwischenprodukte für die Azokupplung durch Nitrilcyclisierung*

G. Boffa, Aziende Colori Nationali Affini, Cesano Maderno (Milano): Synthesis and properties of mono-azo dyes derived from 2,5-substituted 4-amino-thiazoles

R. Price, ICI Ltd., Organic Division, Blackley, Manchester: Eine neuartige Zyklisierung von o-Cyanodiarylazo-Verbindungen
W. K. Baumann, Sandoz AG, Basel: Derivate des 1,2-Diamino-anthrachinons

T. R. Chamberlain und J. M. McCrae, Ciba-Geigy, Paisley: Fused Quinazolones from the Cyclocondensation of Isatoic Anhydride with some Benzo-Fused Lactams

Dienstag, 25. September, vormittags

E. Dehmlow, Technische Universität Berlin-West: *Phasentransfer-Katalyse, eine vielseitige moderne Synthesetechnik mit potentieller Bedeutung für die Farbenchemie*

D. A. Rufer, ETH Zürich: Mizellarkatalyse bei Azokupplungen
A. Rouèche, Ciba-Geigy AG, Basel: Metallsalze aus Methin-bisbarbitursäurederivaten

A. Courtin, Sandoz AG, Basel: Synthese sulfonierter Toluidin- und Xylidin-Derivate

H. Kast, BASF AG, Ludwigshafen: Herstellung von Triaryl-methanfarbstoffen durch katalytische Oxidation

Dienstag, 25. September, nachmittags

I. Holme, University of Leeds: *Dye-Fibre-Interrelations in Acrylic Fibres*

J. H. Astbury, R. Braun, P. Burri und J. C. Petitpierre, Ciba-Geigy AG, Basel und Ciba-Geigy Co., Manchester: Anwendung chromogener Verbindungen in Aufzeichnungsmaterialien

J. Kelemen, Ciba-Geigy AG, Basel: Einfluss der tautomeren Gleichgewichtslage auf die Farbe der α -Phenylazo- β -naphthol- und α -Phenylazo- β -naphthylamin-derivate

E. Crivelli und P. Rys, ETH Zürich: Die Produktverteilung mischungsmaskierter Azokupplungen

P. Möckli, Ciba-Geigy AG, Basel: Darstellung roter, fluoreszierender 4-Cyanocumarine

Mittwoch, 26. September, vormittags

G. W. Gray, University of Hull: *Dyestuffs and Liquid Crystals*

R. Naef und H. Balli, Universität Basel: Struktur und photochemische Eigenschaften von sterisch gehinderten Benzimidazol-triazatrimethincyaninen

E. Scheffzik, BASF AG, Ludwigshafen: Methinfarbstoffe auf Basis 1,8-Naphtholactam

M. Rolf und R. Neeff, Bayer AG, Leverkusen: Neue Zwischenprodukte für hohe Pigmente

N. Bühler und H. Bosshard, Ciba-Geigy AG, Basel: Eine neue Synthese für unsymmetrische Thioindigos

Mittwoch, 26. September, nachmittags

P. Hemmerich, Universität Konstanz: *Farbige Naturstoffe in der Biochemie*

U. Meyer, ETH Zürich: Über die biologische Abbaubarkeit von Azokörpern und Stilbenen

N. Gamon und Chr. Reichardt, Universität Marburg: Darstellung und Eigenschaften von β -Phospha- und β -Arsatrimethincyanin-Farbstoffen

W. Grahn, Universität Marburg: Allenbildende Deprotonierung von Polymethinkationen

R. Steiger, Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg: Die reversible Halogenierung von Cyaninfarbstoffen

Donnerstag, 27. September, vormittags

J. Rochlitz, Fachhochschule für Technik, Mannheim: *Farbstoffe für Energieumwandlungen*

D. Günther und R. Erckel, Hoechst AG, Frankfurt: Neue fluoreszierende Benzimidazo[1,2-a]-chinoline

A. V. Mercer und I. J. Bolton, Sandoz Ltd., Horsforth: 4- und 5-Sulphomethylenepyrzoline

W. Lüttke, B. Liphardt, H. Gerhardt, U. Brackmann, S. Waldeck und R. Scheurer, Universität Göttingen: Bifluorophore Laserfarbstoffe

R. Raue und W. Brinkwerth, Bayer AG, Leverkusen: Neue Laserfarbstoffe

Wissenschaftliches Komitee des Symposiums:

Prof. Dr. H. Balli, Universität Basel

Prof. Dr. H. Zollinger, ETH Zürich

Dr. H. H. Bosshard, Ciba-Geigy AG

Prof. Dr. E. Moriconi, Sandoz AG

PD Dr. H. P. Pfander, Schweiz. Chemiker-Verband

Kosten: Persönliche Mitglieder des SchV und Hochschuldozenten Fr. 250.-, Nichtmitglieder Fr. 300.-.

Auskünfte: Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Höschgasse 53, CH-8008 Zürich (Tel. 01/329069)

Neue Mitglieder

Geiger Kurt, Dr., Chem. Ing. ETH, Hochwacht A, 9552 Bronschhofen

Kellenberger Daniel, Stud. Chem. HTL, Lettenstrasse 26, 8037 Zürich

Kummer Heidi, Dipl. Chem. HTL, Kirchstrasse 54, 2540 Grenchen

Schmid Martin, Stud. Chem. HTL, Laimatstrasse 1, 8580 Amriswil

Dozin Lucien, Dipl. Ing. Chem., La Sauge A, 1607 Palézieux-Gare

Paul Dubs, Dr., c/o Uni-Chemie AG, Industriestrasse 8, 8604 Volketswil

Baer Max, Dipl. Chem. HTL, Morellstrasse 5, 8280 Kreuzlingen

Matt Helmut, Dr. Chem./Eidg. Lebensmittelchemiker, Chemisch

Analytisches Labor Dr. H. Matt, Landstrasse 97, FL-9494

Schaan

Stephan Felix, Stud. Chem. HTL, Fuchsstrasse 2, 8302 Kloten

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

Chronik

Ehrungen – Ernennungen

Anlässlich der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 30. März 1979 in Zürich wurde vom Präsidenten, Dr. J. Rutschmann, dem persönlich anwesenden Prof. Tetsuo Nozoe (Tokio) die Urkunde überreicht, mit der dieser zum *Ehrenmitglied* der Gesellschaft ernannt wird. Die Ehrung von Prof. Nozoe erfolgte in Würdigung seines Lebenswerkes in der organischen Chemie, insbesondere seiner grundlegenden Erforschung siebengliedriger Ringsysteme, und seiner Verdienste um die Förderung freundschaftlicher Beziehungen zwischen den Wissenschaftlern Japans und der Schweiz.

Der *Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft* 1979 mit Werner Medaille wurde Dr. Carl Wilhelm Schlöpfer,



Privatdozent an der Universität Fribourg, verliehen und zwar für

seine Arbeiten auf dem Gebiet der Vibrationsspektroskopie von Übergangsmetallverbindungen, insbesondere von Komplexen zwischen flüchtigen Halogeniden der Hauptgruppenmetalle und Übergangsmetallhalogeniden in der Gasphase. Unter Ausnutzung des Resonanzramaneffektes und durch geschickten Einsatz der Methode der Isotopensubstitution gelang es ihm, Informationen über Struktureigenschaften von Gasphasenassoziaten zu erhalten, die für dieses Gebiet der Komplexchemie von grundlegender Bedeutung sind. Er hat damit ein neues Gebiet der anorganischen Chemie für vibrationsspektroskopische Untersuchungen eröffnet und damit wesentlich zu dessen Weiterentwicklung beigetragen.

Der *Werner-Preis* mit Medaille wurde Dr. *John Paul Maier*, Assistent am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel



für seine Arbeiten über die Emissionsspektren mehratomiger organischer Radikalkationen verliehen. Vor 1973 waren die Emissionsspektren von nur sieben, mehr als zweiatomigen Radikalkationen bekannt, von denen übrigens sechs dreiatomig sind (Radikalkationen von H_2O , H_2S , CO_2 , COS , CS_2 und N_2O) und nur dasjenige des Diacetyls als «echtes» mehratomiges, organisches Radikalkation zu zählen ist. Dr. J.P. Maier entwickelte am physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel eine genial einfache dynamische Elektronenfalle, mit deren Hilfe ein gekreuztes Elektronenstrahl/Molekularstrahl-Experiment realisiert werden kann, bei dem hohe Konzentrationen elektronisch angeregter Radikalkationen entstehen. Damit war erstmals eine Methode gefunden worden, die eine systematische Untersuchung der Lumineszenz solcher Teilchen und vor allem der Kinetik ihrer elektronischen Relaxation erlaubt. Auf diesem Wege wurden in einer Reihe grundlegender Arbeiten rund hundert solcher Radikalkationen vermessen. Abgesehen davon, dass diese Daten für das Verständnis der strahlenden und nicht-strahlenden Desaktivierung angeregter Radikalkationen und damit für die heute im Gang befindliche Entwicklung der entsprechenden Theorie von grosser Bedeutung sind, besteht erstmals die Möglichkeit, im Laboratorium jene Systeme zu untersuchen, welche für die Chemie im interstellaren Raum von zentraler Bedeutung sind. Auch die Chemie der oberen Stratosphäre ist auf diese Ergebnisse angewiesen. Die von Dr. Maier seit 1973 erzielten Resultate haben international grosse Anerkennung gefunden und ihre Bedeutung für die Spektroskopie und für die Chemie von Radikalen und Radikalkationen im allgemeinen kann nicht hoch genug eingeschätzt werden.

Universität Zürich: Dr. J. Robert Huber, seit 1973 ordentlicher Professor an der Universität Konstanz, wurde zum Ordinarius für Physikalische Chemie und Mitglied der Direktion des Physikalisch-chemischen Instituts an der Philosophischen Fakultät II gewählt. Prof. Huber übernimmt die Nachfolge des verstorbenen Prof. Dr. Heinrich Labhart.

Veranstaltungen

Inland

Berner Chemische Gesellschaft: 13. Juni 1979: Prof. Dr. J. M. Lehn (Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, Strassburg), Die Chemie der Kryptate: Selektive Einschlusskomplexe und Molekül-Rezeptoren (16.30 Uhr, Mittlerer Hörsaal EG 16, Chemische Institute, Freiestrasse 3).

Chemische Gesellschaft Freiburg: 17. Mai 1979: Prof. Dr. H. Haken (Institut für theoretische Physik, Universität Stuttgart), Kooperative Effekte bei Nichtgleichgewichtsvorgängen in Physik, Chemie und Biologie. Ausnahmsweise Donnerstag. 29. Mai 1979: Prof. Dr. P. Moore (Chemistry and Molecular Sciences, University of Warwick, Coventry), Mechanistic Studies Using Stopped-Flow Fourier-Transform NMR and Rapid Scanning UV-Visible Spectrophotometry (jeweils um 17.15 Uhr, Grosser Hörsaal der Chemischen Institute, Universität, Pérolles).

Biozentrum Basel: Kolloquien: 14. Mai 1979: Dr. H. E. Huxley, (MRC Laboratory of Molecular Biology, Cambridge, England), Time resolved X-ray diffraction studies on contracting muscle. 28. Mai 1979: Dr. Ch. Weissmann, Institut für Molekularbiologie und Biophysik, ETH, Zürich), Transformation of eukaryotic cells with cloned DNA (jeweils um 16.00 Uhr, Raum 102, Klingenbergstrasse 70).

Ausland

XVth International Congress of Refrigeration

23. bis 29. September 1979

Venedig

Detaillierte Unterlagen und Anmeldeformulare sind erhältlich bei folgender Anschrift:

XVth International Congress of Refrigeration, Organising and Scientific Committee, c/o Laboratorio per la Tecnica del Freddo, P.O. Box 1075, I-35100 Padova

Buchbesprechung

DECHEMA-Werkstoff-Tabelle

«Chemische Beständigkeit»

3. Bearbeitung, 6. Ergänzungslieferung, November 1978: *Aliphatische Aldehyde* | *Ammoniak*, *Ammoniumhydroxid* NH_3 , NH_4OH Die 23 Blätter «Aliphatische Aldehyde» ersetzen und ergänzen die früher erschienenen Blätter: Acetaldehyd, Acrolein, Butyraldehyd, Capronaldehyd, Chloracetaldehyd, Chloral (Trichloracetaldehyd) und Chloralhydrat, Crotonaldehyd, Formaldehyd und polymere Formaldehyde. Bei der Neubearbeitung der Blätter wurden die Erkenntnisse der letzten Jahre mitverarbeitet, woraus eine beträchtliche inhaltliche Erweiterung resultiert.

Die 18 Blätter «Ammoniak» ersetzen das 1953 erschienene Blatt gleichen Namens. Die neue, erweiterte Bearbeitung behandelt das Verhalten von Werkstoffen gegenüber gasförmigem, flüssigem, wasserfreiem (Sdp. $-33,35^\circ\text{C}$) sowie flüssigem Ammoniak mit niedrigem Wassergehalt und wässriger Ammoniumhydroxid lösung.

Der Beständigkeit von Stählen für Herstellung (Synthese), Lagerung und Transport von Ammoniak wird besondere Beachtung geschenkt, ebenso wie der Spannungsrisskorrosion dieser Stähle, den Inhibitoren für unlegierte Stähle, Aluminiumwerkstoffen und Kupferlegierungen.

Über die Gliederung des Gesamtwerkes wurde in *Chimia* 26 (1972), Nr. 8, S. 458, berichtet.

F. Aebi

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatetechnik

Beckman Analytische Geräte AG

Beckman dürfte den meisten unserer Leser ein Begriff sein. Ihre Instrumente, Systeme und Komponenten sind in Spitälern, Erdölraffinerien, in den Laboratorien der Kriminalpolizei, an Hochschulen und Universitäten, in Fabrikationsräumen wie auch auf den Testanlagen von Raketenbasen usw. im Einsatz. Beckman ist zweifellos eines der bedeutendsten Unternehmen der Welt für Präzisionsmessgeräte für die Medizin, Wissenschaft, Industrie, Erziehung und Weltraumverteidigung.

Beckman Instruments wurde im Jahre 1935 unter dem Namen «National Inking Appliance Corporation» von Arnold O. Beckman gegründet, der kurz vorher den ersten pH-Meter entwickelt hatte. Eine unglaublich rasche Entwicklung dieser Firma führte zuerst zum Ausbau des Produktions- und Vertriebsprogrammes am Stammsitz der Beckman Instruments Inc. in Fullerton, Kalifornien. Im Laufe der Zeit wurden der Firmengruppe durch eigene Entwicklung und Hinzulieferung die vielen Fachbereiche angegliedert. Die grosse Vielfalt der Aktivitäten und Produkte von Beckman gaben dem Gesamtunternehmen seine Struktur, d.h. sie ist in drei Hauptgruppen unterteilt worden:

1. AIG = «Analytical Instruments Group»
2. PIG = «Process Instruments Group»
3. «Electronic Components Group»

Die grösste dieser Gruppe, die AIG, umfasst: Die «Scientific Instruments Division», Hersteller analytischer Geräte für wissenschaftliche Laboratorien, industrielle Analysen usw., wie z.B. Spektralphotometer für den UV-, sichtbaren und Infrarotbereich, Atomabsorption, pH-Meter, Flüssigszintillationspektrometer, Gamma-zähler usw. Die «Spinco Division», mit ihrem Sitz in Palo Alto (Kalifornien) stellt biomedizinische Instrumente und Systeme für Forschungslaboratorien, Spitäler und für Zentren der klinischen Forschung her. Die hier entwickelten Geräte sind vor allem Ultrazentrifugen, Aminosäureanalysatoren, Geräte zur automatischen Sequenzanalyse und Geräte für Peptidsynthese. Die «Clinical Instruments Division» mit der Herstellung von automatischen klinisch-chemischen Analysensystemen für die medizinische Forschung und klinische Laboratorien. Die «Electronic Instruments Division» und die «Advanced Technology Operation» mit ihren Fabriken in Fullerton

(Kalifornien) und Schiller Park, Illinois, produziert Elektroenzephalographen sowie Instrumente für die Physiologie und die Anästhesie.

Beckman Analytische Geräte AG in der Schweiz gehört zu der AIG Gruppe und ist selbst in drei, bald vier Niederlassungen unterteilt. Der Hauptsitz Morges, in welchem die Administration, die Buchhaltung und die Generaldirektion untergebracht sind, betreut vor allem die Regionen Westschweiz, Baden, die Ostschweiz, das Tessin und Basel. Bald wird auch in Bern eine Zweigstelle eröffnet werden, um auch dort einen rascheren und effektiveren Kontakt mit der Kundschaft versichern zu können.

Nun aber zum Verkaufsprogramm, das sich durch seine Vielfaltigkeit auszeichnet. Allerdings gibt es doch einen Schwerpunkt, der sich hauptsächlich auf das klinische Gebiet, auf die Biochemie konzentriert. Man darf nicht vergessen, dass Beckman eine ganze Reihe von Geräten als erste Firma auf den Markt brachte. Das sind die berühmten «Beckman Firsts», zu denen etwa die pH-Meter, die Quarzspektralphotometer usw. zählen.

«Beckman Firsts»

Geräte und Systeme, die Beckman als erste Firma auf den Weltmarkt gebracht hat:

- 1935 Erstes industriell gefertigtes pH-Meter
- 1940 Erstes industriell gefertigtes Quarzspektralphotometer
- 1940 Erstes Präzisionspotentiometer
- 1942 Erstes industriell gefertigtes Infrarot-Spektralphotometer
- 1943 Erster industriell gefertigter Sauerstoffanalysator
- 1946 Erste industriell gefertigte Ultrazentrifuge
- 1950 Erster elektronischer Zähler (EPUT)
- 1957 Erstes volltransistorisiertes Datenverarbeitungssystem
- 1958 Erster industriell gefertigter präparativer Gaschromatograph
- 1958 Erster industriell gefertigter automatischer Aminosäureanalysator
- 1959 Erstes Ultramikro-Analysensystem
- 1964 Erster industriell gefertigter Elektron-Capture-Detektor ohne radioaktiven Strahler
- 1965 Erstes industriell gefertigtes Infrarot-Spektralphotometer mit Filtermonochromator

- 1967 Erste Dickfilm-Mikroschaltungen
- 1967 Erstes industriell gefertigtes Kleinkindüberwachungsgerät
- 1968 Erster industriell gefertigter in-vivo-Blutgas-Analysator
- 1969 Erster industriell gefertigter NDIR-Abgasanalysator
- 1969 Erstes industriell gefertigtes elektrophoretisch gereinigtes Antigen für Syphilis-Test
- 1969 Erstes industriell gefertigtes Gerät zur Sequenzanalyse von Proteinen
- 1969 Erster industriell gefertigter Glukoseanalysator
- 1971 Erstes industriell gefertigtes integrierendes Densitometer mit Zeitverzögerung für Elektrophoreseauswertung
- 1971 Erstes industriell gefertigtes synthetisches Parathyroid Humanhormon
- 1973 Erster industriell gefertigter Enzymanalysator mit Direktanzeige
- 1974 Erster industriell gefertigter automatischer Glukose/Harnstoff-N-Analysator
- 1975 Erste Ultrazentrifuge mit Druckluftantrieb
- 1977 Erster industriell gefertigter Kreatinin-Analysator
- 1977 Erstes industriell gefertigtes mikroprozessor Rate Nephelometer
- 1978 Erste Ultrazentrifuge mit frequenzgesteuertem Induktionsmotor.



Abb. 1: Der neueste Beckman-Flüssigkeits-Szintillationszähler, Modell LS-7000

Zur Zeit bietet Beckman im Gebiet der klinischen Chemie Möglichkeiten an, um die Leistungsfähigkeit im Labor und bei der Patientenbetreuung zu steigern. Neue Geräte zur Untersuchung von Einzelproben ermöglichen eine rasche, gezielte Analyse spezifischer, oft lebensentscheidender Indi-

katoren, wie etwa des Glukosespiegels eines Patienten. In der Notaufnahmestation liefert ein Beckman-Glukose-Analysator innerhalb von 15 Sekunden den genauen Blutzuckerwert und hilft so dem behandelnden Arzt eine schnelle und sichere Diagnose zu stellen. Die Beckman Spektralphotometer verbürgen dem Anwender im klinischen und biomedizinischen sowie im Industrielabor hohe Genauigkeit bei enzymkinetischen Arbeiten und bei andern Untersuchungen der Blutchemie.

Im klinisch-chemischen, im endokrinologischen und serologischen Labor, in der Nuklearmedizin und der Radiologie findet das Gammasytem viele wichtige neue Aufgaben. Mit den Gammazählern festigt Beckman seine Position auf dem Sektor des Radioimmunoassays (RIA). In der neurologischen Abteilung hilft ein fahrbarer Beckman Elektroenzephalograph dem Neurologen oder Nervenchirurgen bei der Untersuchung und Diagnose, auch direkt am Krankenbett. Die Aufzeichnung der Gehirnströme durch Beckman-Enzephalographen (EEG) erleichtert den Klinikern und Forschern die Beurteilung von Erkrankungen des Nervensystems, Traumata, zerebraler Störungen, Epilepsie oder organischen Ursachen für Verhaltensstörungen. Für Routine und Forschung in der Biochemie und allen jenen Wissensgebieten, die sich mit den Zuständen und Vorgängen bei biologischen Substanzen beschäftigen, hat Beckman ein vielseitiges Instrumentarium geschaffen, das darüber hinaus auch allgemein in der Bakteriologie, Botanik, Chemie, Histologie, Medizin, Pharmakologie, Pharmazie, Physiologie und Zoologie von Bedeutung ist. Diese Gerätssysteme bieten eine lückenlose Systematik bezüglich der Arbeitserfordernisse des analysierenden oder forschenden Biochemikers. Hierher gehören unsere Kühlzentrifugen, unsere präparativen Ultrazentrifugen und die Geräte zur Sequenzanalyse.

Der Physiologie bietet Beckman Dynographen. Das sind Registriergeräte zur Erfassung fast sämtlicher physiologischer und psychologischer Parameter wie z.B. EKG, EEG, Hautwiderstand, Körpertemperatur, Herzfrequenz usw. Je nach Anforderung können bis zu 24 Parameter gleichzeitig erfasst werden.

Bei der Vielfalt von Geräten im heutigen Laboralltag ist es nicht immer leicht, zu jedem Gerät das richtige und passende Zu-

behör zu finden. Mit einer zentralen Abteilung löst Beckman dieses Problem. Unter Zubehör werden alle Zusätze und alle Verbrauchsmaterialien gemeint, die zum Betrieb eines Gerätes notwendig sind, z.B.: Küvetten und optisches Spezialzubehör für UV-Spektralphotometer; ein komplettes Zubehörprogramm für die Vermessung von festen, flüssigen und gasförmigen Proben im IR-Spektralphotometer; Laborelektroden, ionenempfindliche Elektroden und Chemikalien für die Elektrochemie; eine umfangreiche Auswahl an Probenröhrchen für die Ultrazentrifugation; Harze für die Flüssigkeits-Säulenchromatographie; Chemikalien für die Protein- und Peptid Sequenzanalyse; Zubehör für alle Elektrophorese-Geräte; Chemikalien und Laborartikel für Glukose- Harnstoff-N- und Kreatinin-Bestimmungen; Elektroden und Blutdruckaufnehmer für biomedizinische Überwachungsgeräte; Probengefässe und Szintillatoren für Flüssigkeitsszintillationsspektrometer; Registrierpapier und Schreibsysteme für alle registrierenden Messgeräte. Durch Einkauf von grossen Stückzahlen für die weltweite Beckman-Organisation können sehr günstige Preise kalkuliert werden. Zentrale Lagerhaltung und -disposition sowie Rahmenverträge ermöglichen dem Kunden sowie der Firma schnelle und preisgünstige Lieferungen.



Abb. 3: Das Tablettenlösezeitmesssystem von Beckman

Aus den obenstehenden Ausführungen können Sie entnehmen, dass Beckman seit Jahren dem Fortschritt in Bezug auf Produkte und deren Technik einen Schritt voraus ist. Warum also nicht heute schon kaufen, was morgen als «Neuheit» überall auf dem Markt angepriesen wird?

Hier der Beweis, ganz besonders für die Leser von CHIMIA/Chemie Report, Beckmans letzter «First»:

Die neue Serie Mikroprozessorgesteuerter präparativer Ultrazentrifugen L-8

Drei neue mikroprozessorgesteuerte präparative Ultrazentrifugen, die L-8 Serie, werden von Beckman Instruments vorgestellt. Es stehen folgende Modelle zur Auswahl: das Modell L8-80 (80000 min⁻¹, 602000 g), das Modell L8-70 (70000 min⁻¹, 505000 g) und das Modell L8-55 (55000 min⁻¹, 407000 g).

Dank eingebauten Mikroprozessoren ist sowohl der Gerätebetrieb als auch die Wiederholung der Laufbedingungen vollautomatisiert. Der Anwender gibt die Rotor-



Abb. 4: Mikroprozessorgesteuerte präparative Ultrazentrifugen L-8

drehzahl, die Laufzeit und andere Parameter nur noch durch Berühren der entsprechenden Sensortasten an der Bedienungskonsole ein. Während des Laufes werden alle Echtzeitdaten (einschliesslich der noch verbleibenden oder bereits abgelaufenen Zentrifugationszeit) digital in hellen Leuchtziffern angezeigt. Akustische und optische Signale informieren den Anwender über alle Vorgänge.

Der programmierbare Memory-Pac™-Einschub ermöglicht die Wiederholung eines angewählten Programms mit den gleichen Laufparametern. Er gibt diese Parameter genau und automatisch wieder, wodurch Zeit gespart und gleichzeitig Fehlergefahr bei der Eingabe reduziert werden. Auf Aufklebern am Memory-Pac-Einschub kann das eingegebene Programm notiert und später wieder gelöscht werden. Der Memory-Pac-Einschub lässt sich innerhalb weniger Sekunden beliebig oft umprogrammieren.

Der Ultra-8™-Antrieb der L-8 ist ein frequenzgesteuerter Induktionsmotor, der den Rotor direkt beschleunigt. Er wurde ins Vakuumsystem integriert und kommt ohne Kohlen, Getriebe oder Hochgeschwindigkeits-Vakuumdichtungen aus. Der Ultra-8-Antrieb hat eine Garantie von 16×10^9 Umdrehungen. Darüber hinaus benötigt er keine externe Wasserkühlung. Der Antriebmodul ist klein und spielend einfach auszutauschen.

Weitere Vorzüge der L-8-Serie: Eingebauter Trockenzyklus zur Entfernung von Kondensat aus der Rotorkammer, so dass die L-8 schnell wieder für den nächsten Lauf bereit ist; eingebauter ω^2t -Integrator mit Abrufmöglichkeit zur präzisen Reproduzierung von Laufbedingungen; Programme für langsame Beschleunigung bei flachen Gradienten sowie für Zonen-zentrifugationen; eingebaute Diagnostikanzeige zur schnellen Fehlersuche durch den Anwender und den Kundendienst.

Je zwei neue Rotoren stehen für die drei Maximaldrehzahlen zur Verfügung; 80000, 70000 und 55000 min⁻¹. Damit stehen insgesamt 43 Rotoren zur Verwendung mit der L-8-Serie zur Auswahl.

Für weitere Informationen oder Unterlagen: Beckman Instruments Analytiques SA, Avenue de Lonay 19, 1110 Morges (CH).

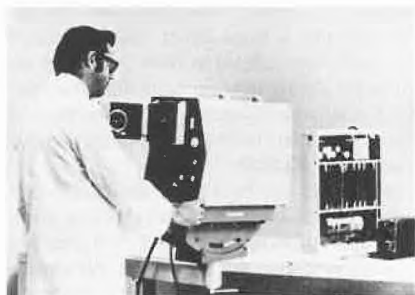
Leserdienst 27



Abb. 2: Das neue Computergesteuerte Doppelstrahl-Infrarot-Spektralfotometer, Modell Microlab 600

Hochauflösende Infrarot-Kamera

Der Instrumatic Thermograph ermöglicht die Aufnahme und Messung von Wärmebildern und Temperaturverteilungen. Instrumatic stellt mit dem Modell UTI-900 Thermographen ein hochauflösendes Gerät zur Aufzeichnung von Temperaturprofilen und Wärmebildern vor. Die Wiedergabe des Bildes in schwarz- Weiss oder in Farbe erfolgt über den eingebauten oder auch externen TV-Monitor. Zur Standardausrüstung gehört auch eine Polaroidkamera, die die permanente Aufzeichnung des Wärmebildes sowie des eingestellten Temperaturbereichs und der Basistemperatur erlaubt.



Thermographen haben eine grosse Anzahl verschiedener Einsatzmöglichkeiten. Diese reichen von klinischen Anwendungen, z. B. Brustkrebsanalysen, über Wärmeverteilungsuntersuchungen bei gedruckten Schaltungen und Hochspannungsanschlüssen in Transformatorstationen bis zur Untersuchung der Wärmeverteilung bei Produktionsverfahren. Die Wärmeleitfähigkeit von Materialien und die Wärmeverteilung bei komplizierten mechanischen Strukturen können in zwei Dimensionen und mit höchster Genauigkeit untersucht werden; damit kann durch Erwärmung derselben die Infrarot-Kamera zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfung eingesetzt werden. Viele weitere Anwendungen finden sich in Forschung, Fehlersuche und Qualitätskontrolle. Zu den populärsten Anwendungen gehören zweifelsohne im Rahmen der Energiesparprogramme die Untersuchung von Wärmeverlusten bei Gebäuden als Folge verschiedener Bauart, Einsatz verschiedener Materialien, Auslegung der Heizung und dessen Regelung usw. Eine solche Untersuchung mit einer Instrumatic Infrarot-Kamera ist zur Zeit in der Schweiz unter Federführung der Gottlieb-Duttweiler-Stiftung mit Unterstützung des Energiewirtschafts-Departements im Gange. Die hohe Auflösung des wiedergegebenen Bildes (625 Zeilen mit je 600 Punkten) gestattet es, auch Temperaturgradienten auf kleinstem Raum festzustellen.

Zusätzlich zum Wärmebild wird das Temperaturprofil einer einzelnen, ausgewählten Zeile auf einer Kalibrierten Graphik wiedergegeben. Eine Isotherm-Funktion zeichnet die Wärmekontur einer vorgewählten Temperatur.

Im Bereich von -27 bis $+1400^{\circ}\text{C}$ können Temperaturunterschiede von $0,2^{\circ}\text{C}$ deutlich aufgezeichnet werden. Einmalig ist der eingebaute Temperaturstandard, der es erlaubt, absolute Temperaturen ohne externe Referenz zu messen. Dazu wird ein sogenannter «black body» benützt, dessen Temperatur fortlaufend und unabhängig gemessen wird.

Ein wichtiger Bestandteil der Infrarot-Kamera ist der eingebaute Videospeicher, der das abgetastete Bild als Ganzes speichert und über mehrere Stunden festhalten kann. Wärmebilder können so über längere Zeit studiert und nach Bedarf auch in digitaler Form an einen Plotter oder Computer weitergeleitet werden.

Leserdienst 32

Rationell Feuchtigkeitsgehalte bestimmen

Mit wenigen Handgriffen ist der neue Infrarottrockner LP15 (Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee) auf einer elektronischen Mettler Präzisionswaage montiert. Die zu untersuchende Probe wird in eine leichte Aluminium- oder Chromstahlschale eingewogen und darin gleichmässig verteilt. Beim Herunterklappen des Lampenaufsatzes schaltet sich der Zwillingsrohr-Infrarotstrahler ein und erwärmt sofort gleichmässig das eingewogene Material. Die Heizintensität lässt sich über 12 Stufen wählen. Jede Probe kann in kürzester Zeit getrocknet werden, ohne dass das Material zerstört wird. Da die Heizintensität durch die Schalterstellung definiert ist, sind die Versuchsbedingungen jederzeit reproduzierbar.



Wesentliche Erleichterungen bringt der Einsatz einer Mettler PC-Waage mit Funktionseinheit GC301. Das Gewicht der Probe muss nicht exakt 1 g oder das 10- bzw. 100fache davon betragen, die Umrechnungsarbeiten in % übernimmt der Mikroprozessor in der Waage. An der Anzeige kann sodann das Resultat wahlweise in

Prozent oder in Gramm abgelesen werden. An die elektronischen Mettler Waagen mit Digitalausgang ist ein rechnender Drucker anschliessbar. So lassen sich übersichtliche Protokolle über Nassgewicht, Trockengewicht und Gewichtsverlust sowie den prozentualen Feuchtigkeitsgehalt einer Probe anfertigen. Will man den Trocknungsverlauf in Kurvenform aufgezeichnet haben, wird an die Waage ein Kompensationschreiber – verbunden mit einem Digital-Analog-Wandler – angeschlossen.

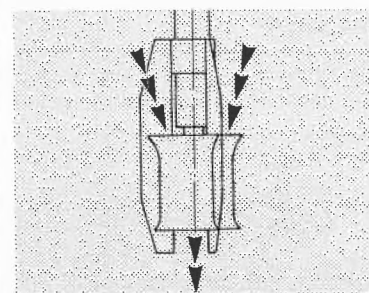
Leserdienst 34

Neue gefaltete Patronenfilter erweitern den Bereich der Prozessfiltration

Filtrationen werden in einer Vielzahl unterschiedlicher Formen, in Abhängigkeit von der geforderten Reinheit sowie in Abhängigkeit von dem zu filtrierendem Volumen durchgeführt. Bei den unterschiedlichen Anforderungen, ist es daher erforderlich, eine breite Palette verschiedener Filterelemente bereitzustellen, die sich hinsichtlich Filterfeinheit, Durchsatzleistung und Verträglichkeit unterscheiden. Um den Anforderungen der unterschiedlichen Industriezweige und deren Anwendungen zu genügen, hat Millipore seine Reihe der Patronenfilter erweitert und kann nunmehr sowohl Filtereinheiten für stark verschmutzte Medien als auch für kritische Endfiltrationen anbieten.

Durch Anwendung eines gefalteten Filteraufbaus bei den Filterelementen der CP und der CW Reihe, stehen nunmehr Patronenfilter in Längen von 25 cm, 30 cm, 55 cm und 78 cm Länge, mit Filterflächen bis zu $1,4 \text{ m}^2$ zur Verfügung. Hiermit lassen sich

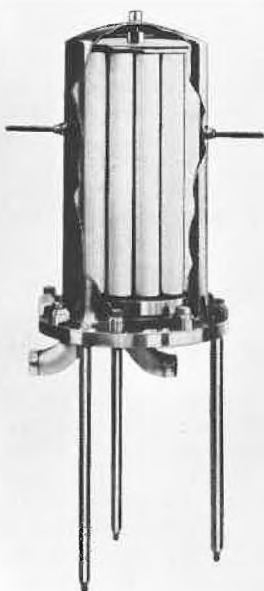
Die beste Mischung YXZET-Strahlmischer für alle Industrien



CHEMIECOLOR AG

Abt. Maschinen Tel. 01-715 21 21
Seestr. 42 Telex 52194 cckil ch
8802 Kilchberg

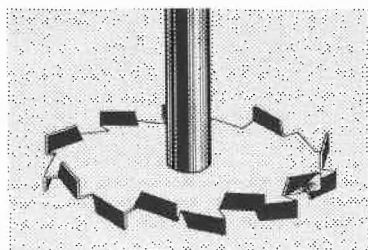
Leserdienst 35



Durchflussraten, bezogen auf ein einzelnes Filterelement, bis zu 4000 l/h, bei einem Differenzdruck von nur 0,13 bar, realisieren. Bei Anordnung von mehreren Patronenfiltern in einem Mehrfachpatronengehäuse, wobei Gehäuse zur Aufnahme von bis zu 20 Filterpatronen zur Verfügung stehen, können Filtrationen grosser Volumina selbst im Mikrometer- und Submikrometerbereich bewältigt werden. Sofern Sie ausführlichere Informationen über die lieferbaren Filterelemente und Filtergehäuse wünschen oder die Vorteile des technischen Kundendienstes von Millipore für die Beratung und Auslegung eines optimalen Filtrationssystems in Anspruch nehmen möchten, wenden Sie sich bitte an:

Leserdienst 36

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 37

Varian stellt eine neue Serie von Vakuum-Messgeräten vor

Die Varian-Fachgruppe für Industrieausrüstungen bringt sieben neue Vakuum-Meter mit zwölf verschiedenen Steuergerätkombinationen für sämtliche Druckbereiche vom Atmosphärendruck bis zum Ultrahochvakuum auf den Markt. Laut Varian-Mitteilung stellen die neuen Vakuum-Meter heute die breiteste Palette auf dem Gebiet der Industriemessgeräte dar.

Zu den Steuergeräten gehören sechs raumsparende Schalttafeleinheiten. Bei den Typen 801, 810 und 810-2 handelt es sich um Thermokreuz-Messgeräte mit Merkmalen wie: Umgebungstemporausgleich, Netzspannungsregelung, Schreiber Ausgang und leicht ablesbare Gross-Skala.

Die Thermokreuz-Messgeräte geben bei Grobvakuum eine reproduzierbare, stabile Druckmessung.

Die Typen 810 und 810-2 sind mit optischen Messgeräterelais ausgerüstet und gestatten bei Daueranzeige des Drucks eine Verstellung eines oder zweier Sollwertpunkte über den ganzen Skalenbereich.

Neue patentierte Schaltung

Das Varian Kaltkathoden-Ionisationsmanometer Typ 860 bietet eine neue Methode der Niederdruckmessung in der Industrie. Eine neue, patentierte Schaltung ermöglicht bessere Auflösung und eine Genauigkeit von mehr als 5×10^{-4} mbar, ohne die guten Zündigenschaften im niederen Druckbereich zu verlieren. Ein weiteres Hauptmerkmal ist die driftfreie Langzeit-Stabilität. Das 860 steht für Verfahrenssteuerung in einer Ausführung mit optischem Messrelais mit zwei Sollwertpunkten zur Verfügung.

Das Kleinststeuergerät

Das Digital-Ionisationsmanometer Typ 862 ist gemäss der Varian-Mitteilung das kleinste Gerät dieser Art, besitzt jedoch eine grosse, leicht ablesbare Digitalskala. In diesem neuheitlichen Design vereinigen sich einfacher Betrieb mit hochmodernen Kontrollmöglichkeiten, wie z. B. eine Überdruckschutzschaltung. Druckschaltpunkt ist serienmässig.

Die neue Palette der Varian Vakuum-Meter vervollständigt sich mit sechs Ionisationsmanometern als Tischgeräte: je zwei Ausführungen der Ratiomatic-Typen 842 und 843, und zwei Ausführungen des Digital-typs 844.

Vereinfachte Messung

Bei dem Varian Ratiomatic-Design erübrigt sich ein Drittel der Schaltungen für herkömmliche Ionisationsmanometer; trotzdem bleibt die Anzeigegenauigkeit über den gesamten Instrumentenbereich konstant, die Messröhre ist voll geschützt und die Empfindlichkeit des Messgeräts im Hochvakuumbereich ist gewährleistet. Die vereinfachte Messanordnung von Varian

erleichtert den Betrieb: Einstellungen der Emission, des Nullpunktes und andere Einstellungen erübrigen sich.

Mit dem Ratiomatic Heizfaden-Ionisationsmanometer Typ 842 lassen sich Drucke von 10^{-3} bis 10^{-8} mbar messen. Typ 842 steht in zwei Ausführungen zur Verfügung – mit oder ohne doppeltem Druckschaltpunkt für die Ionisationsröhre. Mit Typ 843 erweitert sich der Bereich auf 2 mbar durch Verwendung von zwei unabhängigen Messgeräten mit Thermokreuzmessröhren. Das Steuergerät Typ 843 kann auch mit drei voneinander unabhängigen Druckschaltpunkten geliefert werden – zwei für das Ionisationsmanometer und einem für das Thermoelement.

Messgerätsteuerungen mit Digitalanzeige

Die Digital-Ionisationsmanometer-Steuerung Typ 844 eignet sich für drei Typen von Heizfaden-Ionisationsmessröhren:

Standard Bayard-Alpert-Röhren, Breitbandröhren und Ultrahochvakuumröhren in Eintauchausführung. Mit Typ 844 erhält man eine Digitalanzeige des Systemdrucks von 10^{-1} mbar bis zur Röntgenstrahlungsgrenze der Röhre. Serienmässig vorgesehen sind automatische elektronische Bereichsumschaltungen sowie eine binär codierte Ausgabe für ein Logik-Interface.

Ebenfalls erhältlich ist ein Typ 844 mit zwei digitalen Druckschaltpunkten, für Druckanzeigen bei der Entgasung nach der Widerstands- bzw. Elektronenbeschussmethode.

Eine breite Auswahl von Messröhren mit KF oder Conflat-Flanschen vervollständigen das Varian-Messgerätprogramm.

Weitere Informationen: Leserdienst 38

Teflon-Zentrifugalpumpen

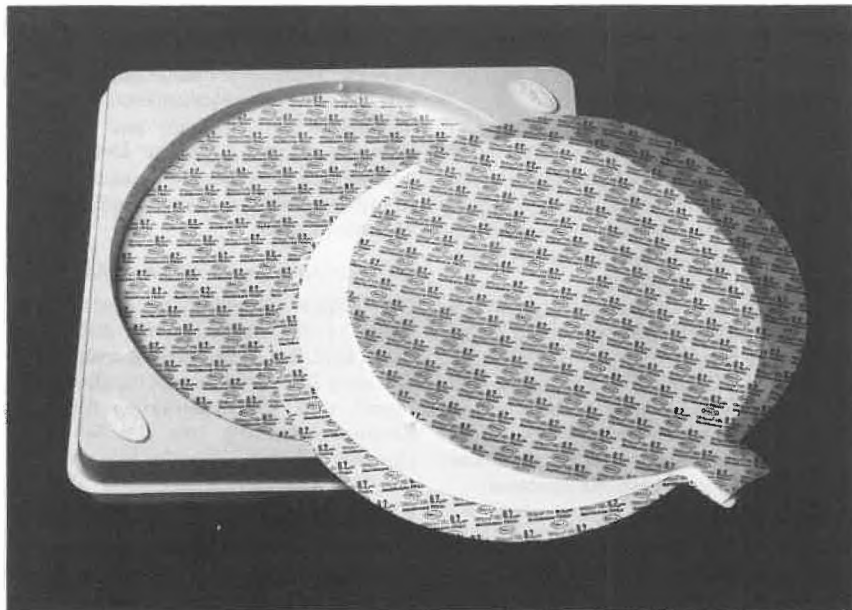
Die amerikanische Firma *Fluorocarbon Company*, welche auf die Verarbeitung von Teflon spezialisiert ist, hat eine Zentrifugalpumpe entwickelt, bei der das Fördermedium nur mit Teflon und reinstem Aluminiumoxyd in Berührung kommt. Durch diese Werkstoffkombination eignet sich die «Jupiter» genannte Pumpe speziell für hochaggressive oder ultrareine Medien. Die Pumpe ist magnetisch gekuppelt, die üblichen Probleme mit der Wellendichtung entfallen daher. Bei diesem Antrieb sitzt der magnetische Rotor auf einer Starrachse im Pumpengehäuse und wird durch den ausserhalb des Pumpengehäuses rotierenden Antriebsmagneten mitbewegt. Die Pumpenanschlüsse sind als NPT-Innengewinde ausgebildet.

Die maximale Förderhöhe beträgt 6 m und die maximale Förderleistung 30 l/min. Die Pumpe ist normalsaugend und kann bis 100°C Mediumtemperatur verwendet werden. Ein Hochtemperaturmodell verträgt Mediumtemperaturen bis 160°C . Modelle mit grösseren Leistungen sind in Entwicklung.

Leserdienst 39

Membranscheiben aus einem neuen Filtermittel

Membran-Scheibenfilter gehören seit langem zur Standard-Ausrüstung in Laboratorien und zur Filtration kleiner Chargen in der pharmazeutischen Fertigung.



PALL hat nun eine völlig neue Generation von Membranscheiben entwickelt, die aus reinem Nylon 66 bestehen. Dieses Material ist von Natur aus hydrophil, und sofortiges Benetzen ist damit sichergestellt, ohne dass der Membrane Netzmittel oder Additive anderer Art beigegeben werden. Die hohe mechanische Festigkeit des neuen Filtermaterials macht spezielle Sorgfalt bei der Handhabung überflüssig. Die Membrane besteht aus zwei Lagen gleicher Feinheit, von denen jede für sich geeignet ist, alle vorhandenen Bakterien abzuscheiden.

Die Membranen, die der Hersteller unter der Markenbezeichnung Ultipor® NM anbietet, sind in den üblichen Abmessungen 293 mm, 142 mm und 90 mm Durchmesser verfügbar.

Wesentliche Vorteile ergeben sich beim Einsatz dadurch, dass die Membranen so-

sind aus reinem PTFE oder PFA (Perfluoralkoxy), also sowohl die wärmeübertragenden Schläuche als auch die Aufhängung. Die Schläuche haben 10 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke und pro vertikaler spiralförmig gewickelter Schlauchlage beträgt die Austauschfläche 1 m². Ein, z.B. mit vier Schläuchen ausgerüsteter Tauscher hat 4 m² Austauschfläche und die Breite beträgt dabei lediglich 94 mm. Diese Wärmetauscher können bereits in Bäder von weniger als 1 m Länge und 1 m Höhe eingebaut werden, entweder auf der Stirn- oder der Längsseite der Behälter.

PTFE ist gegen nahezu alle bekannten Chemikalien sowie alle bekannten Galvanik-Flüssigkeiten absolut korrosionsbeständig und hat eine sehr antiadhäsive Oberfläche, d.h. es können sich praktisch keine Krusten bilden, sowohl auf der Mediumseite als auch auf der Warmwasserseite, wo sich bei anderen Materialien sehr leicht Kalkablagerungen bilden können. Es handelt sich beim «Thermoron»-Wärmetauscher auch nicht um Spaghettischläuche, die auf Grund der sehr geringen Wanddicke leichter defekt werden als «Thermoron»-Wärmetauscher mit der relativ grossen Wandstärke von 1 mm. Auch eine Verstopfung der Heisswasserseite ist unwahrscheinlich bei einem Innendurchmesser der PTFE-Schläuche von 1 cm. Der Schlauch-Innendruck kann bei Anwendung von Dampf oder Heisswasser bis 100°C maximal 5 atü betragen, bei 150 grädigem Heisswasser 4 atü.

«Thermoron»-Wärmetauscher sind preisgünstig, leicht zu montieren und im Fall von Defekten können problemlos einzelne PTFE-Schläuche ausgewechselt werden.

Leserdienst 49

TYGON®-Schläuche für die Nahrungsmittelindustrie und Medizinaltechnik

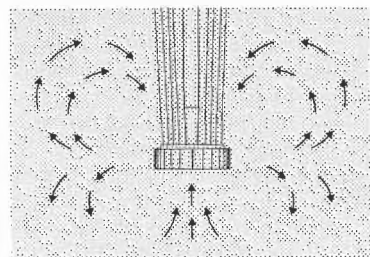
Tygon®-Schläuche werden nach den strengen Vorschriften der amerikanischen Food and Drug Administration (F.D.A.) aus physiologisch unbedenklichen Rohmaterialien hergestellt.



Das umfangreiche Produktionsprogramm des amerikanischen Herstellers umfasst Schläuche für Anwendungen in der Nahrungsmittelindustrie, Labor- und Medizinaltechnik aber auch in der Maschinen- und Autoindustrie. Tygon®-Produkte werden in der Schweiz durch die Firma Gummi Maag AG., 8600 Dübendorf, als Alleinvertreter verkauft.

Leserdienst 50

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 48

wohl im Autoklaven wie auch in eingebautem Zustand dampfsterilisiert werden können. Eine Verschlechterung der Durchflusseigenschaften nach dem Sterilisieren tritt nicht ein, und die Beschädigung der Membrane beim Sterilisieren oder bei der Filtration ist praktisch ausgeschlossen.

Im Betrieb können die Membranfilter mit Hilfe der Forward-Flow-Testmethode oder mit Hilfe des Bubble-Point-Tests auf Integrität geprüft werden.

Hohe Standzeit und gute Verträglichkeit des Filtermittels mit einem breiten Spektrum von Lösungsmitteln und Chemikalien sind ebenfalls hervorzuheben.

Ausgedehnte Versuchsreihen haben bestätigt, dass das Ultipor® NM-Filtermittel extrem niedrige extrahierbare Bestandteile aufweist.

Ultipor® NM-Filterscheiben stehen in den Feinheitsgraden 0,2 µm und 0,45 µm zur Verfügung. Sie entsprechen den Anforderungen der «Current Good Manufacturing Practices» (CGMP) für die Herstellung, Verarbeitung und Verpackung von Parenteralia.

Weitere Informationen und Muster durch:
Leserdienst 40

Neuer PTFE-Schlauchbündel-Wärmetauscher

Für sehr aggressive Medien gibt es jetzt den neuen PTFE-Schlauchbündel-Wärmetauscher der Firma PAMPUS mit der Markenbezeichnung «Thermoron», der insbesondere für sehr aggressive Bäder und Chemikalien geeignet ist. Alle mit dem Medium in Berührung kommenden Teile

Berichte, Informationen

Bevölkerung nicht verunsichern!

GDCh-Präsident Biekert für sachliche Diskussion über Chemie.

Der führende Platz, den die deutsche Chemie in Wissenschaft und Wirtschaft einnimmt, ist nicht denkbar ohne die grossen Leistungen, die viele unbedeutende Wissenschaftler in der Vergangenheit erbracht haben. Das erklärte der Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Professor Dr. Ernst Biekert, anlässlich der Chemiedozententagung 1979 in Darmstadt in einer Festsitzung, die dem 150. Geburtstag von August Kekulé von Stradomitz gewidmet war. Kekulé, der in Darmstadt geboren wurde, gilt als Begründer der theoretischen Chemie. Im Gegensatz zu Justus von Liebig, der breite Popularität erlangt hat, ist Kekulé einer breiteren Öffentlichkeit nahezu unbekannt geblieben. Dabei hat er mit der Entdeckung der Benzolformel die Weiterentwicklung vor allem der organischen Chemie überhaupt erst ermöglicht.

Biekert nannte es bedauerlich, dass die Chemie – nach der Kernkraft, wie er sagte – in letzter Zeit «unter öffentlichen Beschuss» geraten sei. Die Chemie habe durch ihre Errungenschaften in Vergangenheit und Gegenwart zu Wohlstand und hohem Lebensstandard geführt. Es sei wichtiger, die Öffentlichkeit auf die Unentbehrlichkeit naturwissenschaftlicher Erkenntnisse für unsere Welt hinzuweisen, als die Bevölkerung durch Sensationsmeldungen über die Bedrohung durch Chemie, Physik und Biologie zu verunsichern.

Der GDCh-Präsident betonte, die Chemiker seien sich der Risiken bewusst und hätten sich immer bemüht, sie in vertretbaren Grenzen zu halten.

Die Berichterstattung über die Kontamination von Milch mit Hexachlorcyclohexan im hessischen Ried sei zu einer «Katastrophe» hochgespielt worden, meinte Professor Biekert. Bei nüchterner fach-

licher Würdigung der bisher vorliegenden Erkenntnisse könne von einer Gefahr für die Bevölkerung nicht gesprochen werden. Die bei Blutuntersuchungen festgestellten HCH-Werte lägen in einem Bereich, in dem Gesundheitsschäden nicht zu befürchten sind. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker fühle sich verpflichtet, die Beurteilung der Geschehnisse um das Hexachlorcyclohexan mit Sorgfalt, fachlicher Kompetenz und in der Verantwortlichkeit der Wissenschaftler zu fordern.

«Die Menschen, die von den unerwarteten Folgen eines vergangenen Geschehens betroffen sind, die Landwirte vor allem, haben nichts von den angeblichen Enthüllungen und ständig neuen Schreckensmeldungen. Sie brauchen Ratschläge, Hilfen, Lösungen für ihre Zukunft», sagte Biekert. Hier seien Naturwissenschaftler, Chemiker vor allem, aufgerufen, ihren Sachverstand in die Waagschale zu werfen und für die Richtigstellung der «Zerrbilder» einzutreten. *GDCh*

Chemie-Wirtschaft

Geschäftsverlauf der BASF 1978

Werte in Millionen DM	1978 (vorläufig)	1977	Veränderung
Weltumsatz	23 254	23 181	+ 0,3 %
<i>BASF-Gruppe</i>			
Umsatz ¹	21 513	21 150	+ 1,7 %
Ergebnis vor Ertragssteuern ²	1 149	1 109	+ 3,6 %
Investitionen in Sachanlagen	1 757	1 655	+ 6,2 %
Zahl der Mitarbeiter ³	115 408	113 798	+ 1,4 %
<i>BASF Aktiengesellschaft</i>			
Umsatz ¹	9 680	9 632	+ 0,5 %
Inland	4 292	4 386	- 2,1 %
Ausland	5 388	5 246	+ 2,7 %
Gewinn vor Steuern ²	678	677	+ 0,1 %
Investitionen in Sachanlagen	884	833	+ 6,1 %
Personalaufwand ⁴	2 447	2 344	+ 4,4 %
Zahl der Mitarbeiter ⁵	52 318	52 932	- 1,2 %

¹ ohne Umsatzsteuer

² vor Ertragsabhängigen Steuern, vor Anteil Dritter

³ vor Steuern vom Einkommen, Ertrag und Vermögen

⁴ enthält Löhne und Gehälter sowie soziale Abgaben

⁵ jeweils am Ende der Periode

BASF Aktiengesellschaft

Im abgelaufenen Geschäftsjahr haben wir einen höheren Mengenabsatz erzielt, der jedoch infolge weiterhin rückläufiger Verkaufspreise nicht zu einer entsprechenden Umsatzsteigerung führte. Die ungünstigen Währungsrelationen und die Kostenvorteile des ausländischen Wettbewerbs haben sich sowohl auf die Exporterlöse als auch auf das Inlandsgeschäft nachteilig ausgewirkt. Der Inlandsumsatz ist zurückge-

gangen. Der Umsatzzuwachs ergibt sich aus dem Exportgeschäft, dessen Anteil am Gesamtumsatz auf 55,7 % angestiegen ist. Seit dem 2. Quartal zeigen Umsatz und Ergebnis eine deutliche Zunahme gegenüber dem Vorjahr. Diese Verbesserung hat sich im 4. Quartal verstärkt fortgesetzt. Am Jahresende lag die Kapazitätsauslastung über der des Vorjahres. Insgesamt ergibt sich ein Ergebnis in Vorjahreshöhe.

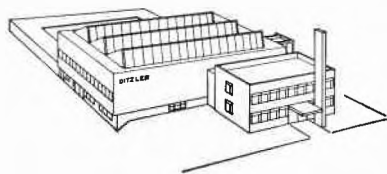
Die Investitionen in Sachanlagen haben im gleichen Masse wie in der BASF-Gruppe zugenommen.

Der bisherige Verlauf des Jahres 1979 zeigt eine weitere Zunahme des Auftragseingangs und des Umsatzes sowie eine Stabilisierung unserer Verkaufserlöse, aber auch eine Verteuerung des Stoffeinsatzes.

BASF-Gruppe

Die Geschäftstätigkeit hat sich insbesondere im 4. Quartal belebt, so dass insgesamt der Umsatz des Vorjahres um 1,7 % übertröffen wurde. Der Zuwachs ist im Europa-Geschäft mit 4,4 % am grössten. Im Inland stieg der Umsatz um 1 %, im aussereuropäischen Bereich (in DM gerechnet) um 3 %, was im wesentlichen durch die volle Einbeziehung der Badische Corp. Williamsburg/USA, ab Mai 1978, bedingt ist. Das Ergebnis ist im 4. Quartal deutlich gestiegen und führte zu einem Zuwachs für das Gesamtjahr um 3,6 %. Zur Verbesserung trug besonders das Inlandsgeschäft bei.

Erfreulich entwickelte sich das Ergebnis einiger konsumnaher Produktbereiche. Positiv wirkte sich ferner die Entwicklung im Raffinerie-Sektor aus, in dem wir im Vergleich zum Vorjahr die Verluste erheblich mindern konnten. Bei den Standardkunststoffen blieb die Geschäftsentwicklung deutlich hinter unseren Erwartungen zurück. Das Ergebnis war im europäischen Bereich rückläufig, im aussereuropäischen Bereich belasteten uns Massnahmen zur Verbesserung der Produktionsstruktur in den USA. Die Investitionen in Sachanlagen lagen über denen des Vorjahres.



DITZLER

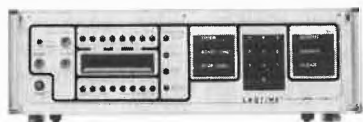
Aktiengesellschaft, 4143 Dornach b/Basel
Telefon 061 72 45 45
Telex 62 070

Wir planen, bauen und montieren
für die chemischen Industrien

**Kunststoff-Anlagen, Apparate,
Behälter, Armaturen,
Laboreinrichtungen
Rohrleitungs- und Lüftungs-
anlagen**

Leserdienst 56

NEU



Stufen-Gradienten-Steuerung für HPLC

Echtzeit-Programmiergerät mit
8 unabhängigen Ausgängen und
8 unabhängigen Timern

Portmann Instruments AG Therwil

Leserdienst 57

**UV-Luftentkeimung und Desodorierung
für Waren- und Personenschutz
Service und Ersatz**

Fabrikation und Vertrieb:
FR. O. SCHNYDER, Lufthygienische Geräte
Gladbachstrasse 30, Postfach, 8033 Zürich
Telephon (01) 28 49 20

Leserdienst 58

**Uetikon.
Seit
Generationen
Ihr
zuverlässiger
Berater
und Lieferant.**

Unser Verkaufsprogramm.

Anorganische Grundchemikalien
wie Schwefelsäure, Sulfate,
Phosphate, Silikate

Agro-Produkte

Trocken- und Adsorptionsmittel

Umweltschutzprodukte

Elektrochemische Produkte

Organische und anorganische
Spezial-Chemikalien

Chemische Fabrik Uetikon
CH-8707 Uetikon am Zürichsee
Telefon 01.922 11 41



Leserdienst 59

SHAW- Feuchte- und Temperaturmess- geräte



Taupunktmessung
bei Gasen -80°C bis -20°C
Durchflussmessung mit
Taupunkt- und PPM-Anzeige
Der Feuchtwert kann über einen
Analogausgang und externen
Schreiber registriert werden
Grosses Feuchtemessgeräte-
programm

G + P Electronic AG

Messgeräte P. Euler
Bernerstrasse 182
8064 Zürich, Tel. (01) 64 32 31

Leserdienst 55

Stellenanzeige

Institut de Chimie de l'Université
Av. de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel

Dès octobre 79 des places pour 1-2

Doctorants en chimie physique

sont disponibles dans le groupe d'adsorption gaz-
solide (charbons actifs et ciments). Salaire
équivalent au Fonds National.

Prof. F. Stoeckli

Forschung, Wissenschaft

Darstellung chemischer Strukturen für die computergestützte deduktive Lösung chemischer Probleme *

Wolfgang Schubert und Ivar Ugi **

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München

Prof. James Dugundji in Verehrung zum 60. Geburtstag (30. August 1979) gewidmet

Abstract

The computer assisted deductive solution of chemical problems based on a mathematical model of constitutional chemistry requires a computer oriented representation of chemical structures. The canonical numbering of a molecule is used to uniquely represent the molecule as a BE-Matrix. As an additional key to the identification of molecules the partitioned molecular formula is derived from the classes of constitutionally equivalent atoms in a molecule. The CIP-rules are examined, whether they are suitable for automatically specifying the stereochemistry of molecules. It is shown, how the canonical numbering of the atoms in a molecule can be used beyond the applicability of the CIP-rules to specify stereochemical properties. The configurational symbols largely correspond to the R,S-nomenclature generated in this manner.

Einführung

Das Erfassen und Auswerten von Messdaten, numerische Rechnungen sowie Dokumentation und Recherche des vorhandenen Wissens sind die heute üblichen Anwendungen von Computern in den Naturwissenschaften. Über diese bekannten Anwendungen hinaus lassen sich Computer jedoch auch für die Simulation komplexer Systeme einsetzen. Hierbei begnügt man sich nicht mit der schnellen und exakten Berechnung irgendwelcher Grössen, sondern man betrachtet die Entwicklung der Zustände von ganzen Systemen bei gegebenem Anfangszustand und unter bestimmten Gesetzmässigkeiten. Der so aufgespannte Zustandsraum eines Systems wird dann nach Zuständen abgesehen, welche für eine bestimmte Aufgabenstellung interessieren.

Es hat sich gezeigt, dass diese Vorgehensweise auch für die allgemeine Lösung chemischer Probleme geeignet ist. Entscheidend für die effiziente Suche nach Lösungen im Zustandsraum eines Systems ist die geeignete Formulierung des zu lösenden Problems. Für chemische Fragestellungen kommt es deshalb insbesondere darauf an, die wesentlichen strukturellen Merkmale von Molekülen eindeutig und in einer computergerechten Form darzustellen. Im vorliegenden Artikel sollen

Konzeptionen vorgestellt werden, nach denen Moleküle im Computer so repräsentiert werden, dass eine effiziente, automatisierte Lösung chemischer Probleme möglich ist.

Automatische Lösung chemischer Probleme

Mit der computergestützten Syntheseplanung [1] und der Interpretation von Massenspektren [2] begann die Anwendung von Computern bei der Lösung nicht-numerischer chemischer Probleme. Die ersten Syntheseprogramme stellten die Synthesewege retrosynthetisch, d. h. vom Synthesziel ausgehend, dar und beruhten wesentlich auf Retrieval und Manipulation von Information über bekannte chemische Reaktionen. Bei solchen Programmen werden nach den Strukturmerkmalen eines eingegeben Synthesziels solche Reaktionen ausgewählt, die zu den erkannten Untereinheiten der Struktur des Zielmoleküls führen [3].

Um die inhärenten Beschränkungen eines auf Retrieval und Manipulation beruhenden Vorgehens zu überwinden, benötigt man ein System, das Reaktionen und ihre Umkehrungen simuliert, ganz gleich, ob die Reaktionen bereits bekannt oder noch präzedenzlos sind. In jüngster Zeit wurde gezeigt, dass es möglich ist, auf den Grundlagen eines mathematischen Modells [4] der konstitutionellen Chemie Algorithmen und Computerprogramme zu entwickeln, die ohne Benutzung von Information über individuelle chemische Reaktionen für vorgegebene molekulare Systeme ihre denkbaren Reaktions- und Bildungsweisen angeben können. Dies führt nicht nur zu neuen Perspektiven in der computergestützten Syntheseplanung, sondern es werden auch neue Möglichkeiten zur deduktiven Lösung einer Vielzahl weiterer chemischer Probleme eröffnet [3].

Der zentrale Begriff des verwandten mathematischen Modells ist das Ensemble von Molekülen (EM). Ein EM ist eine Kollektion einer beliebigen Anzahl gleicher oder verschiedener Moleküle. Zwischen EM können die Relationen der Identität und der Isomerie bestehen. EM sind identisch, wenn sie in Anzahl und Art der enthaltenen Moleküle übereinstimmen. EM sind isomer, wenn sie die gleiche Bruttozusammensetzung haben.

* Eingegangen am 5. April 1979

** Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. I. Ugi, Organisch-Chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstrasse 4, 8046 Garching, BRD

Während die Relation der Identität von EM bei der Dokumentation chemischen Wissens im Vordergrund steht, beherrscht die Isomerierelation von EM die dynamischen Aspekte der Chemie. Mit diesem verallgemeinerten Isomeriebegriff können insbesondere chemische Reaktionen als Isomerisierungen von EM beschrieben werden. Stellen H_i und H_j die EM der Edukte und Produkte einer Umsetzung dar, ist die zugehörige Reaktion durch die Isomerisierung



gegeben. Wird das EM H_i wiederum zu einem EM H_k isomerisiert, entsteht die Reaktionsfolge



Beliebige Reaktionsfolgen lassen sich durch



wiedergeben.

Durch automatisches Erzeugen solcher Reaktionsfolgen mit dem Computer können u.a. die Reaktionsmöglichkeiten eines EM aufgezeigt werden. Die jeweiligen Retroreaktionen sind ebenfalls darstellbar, so dass z. B. optimale Synthesewege für ein vorgegebenes Synthesziel auf diese Weise gesucht werden können. Die Darstellung von Reaktionen als Isomerisierungen von EM lässt die Behandlung von mechanistischen Elementarschritten und Übergangszuständen ebenso zu wie die von Reaktionen, welche von stabilen Ausgangsstoffen zu stabilen Endprodukten führen.

Für das automatische Erzeugen von Reaktionsfolgen haben sich solche Isomerisierungen von EM als besonders geeignet herausgestellt, die mechanistischen Elementarschritten von Reaktionen entsprechen. In dem von uns entwickelten Programmsystem ASSOR [5] (Allgemeines Simulationssystem Organischer Reaktionen) werden die EM durch mechanistische Elementarschritte isomerisiert. Durch eine Bewertung der EM nach jeder Isomerisierung kann entschieden werden, ob es sinnvoll ist, bestimmte EM für weitere Isomerisierungen heranzuziehen. Dadurch entsteht eine nur mässig verzweigte Reaktionsfolge, die nur solche Re-

aktionen eines EM enthält, die unter den üblichen Bedingungen möglich erscheinen. Die Arbeitsweise von ASSOR sei am Beispiel des Abbaus von Histidin **1** demonstriert.

Bei seinem Abbau zu N-Formylisoglutamin **2** reagiert Histidin mit zwei Molekülen Wasser und spaltet Ammoniak ab. Das zur Simulation erforderliche Ausgangs-EM besteht folglich aus Histidin und zwei Molekülen Wasser. In dem von ASSOR erzeugten, aus 518 Verbindungen bestehenden Reaktionsnetzwerk ist auch jene Reaktionsfolge enthalten, die dem biochemischen Abbau von Histidin über die Urocainsäure **3**, 4-Hydroxyimidazol-5-propionsäure **4** und 4-Imidazol-5-propionsäure **5** zu N-Formylisoglutamin entspricht.

Darstellung der chemischen Konstitution

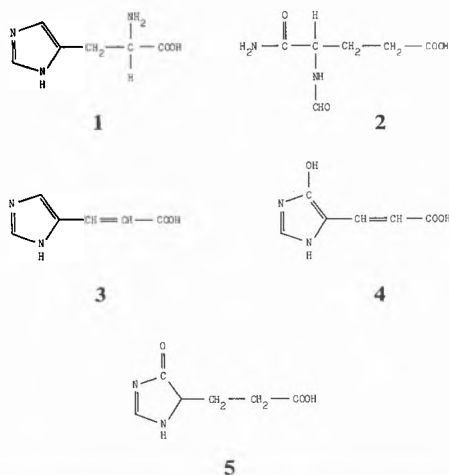
In dem von uns verwandten mathematischen Modell der konstitutionellen Chemie [4] wird die Verteilung der Valenzelektronen in EM durch Bindungs/Elektronen-(BE-)Matrizen dargestellt. Die BE-Matrix eines EM mit n Atomen ist eine symmetrische Matrix der Dimension n mit ganzzahligen Eintragungen. Die Zeilen und Spalten sind den Atomrümpfen der im EM enthaltenen Atome zugeordnet, und zwar gehören die Zeile i und die Spalte i zum Atomrumpf A_i . Die Atomrümpfe sind durch einen der BE-Matrix assoziierten Atomvektor repräsentiert. Die Abb. 1 zeigt eine BE-Matrix und den zugeordneten Atomvektor von Formaldehyd.

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 2 & 1 \\ 0 & 2 & 4 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{bmatrix}$$

Abb. 1: BE-Matrix und Atomvektor von Formaldehyd.

Eine ausserdiagonale Eintragung b_{ij} einer BE-Matrix stellt die formale Ordnung der kovalenten Bindung zwischen den Atomen A_i und A_j dar; eine Diagonaleintragung b_{ii} gibt die Anzahl der freien Valenzelektronen des Atoms A_i an. Die Summe aller Eintragungen b_{ij} einer Zeile oder Spalte i ist gleich der Anzahl der Valenzelektronen des Atoms A_i . Die Summe aller Eintragungen einer Zeile i plus einer Spalte i vermindert um die Diagonaleintragung des Atoms A_i ergibt die Anzahl der in den Valenzorbitalen befindlichen Elektronen des Atoms A_i . Die Formalladung des Atoms A_i ergibt sich aus dieser Summe und der Rumpfladung von A_i . Weiterhin ist die Summe aller Eintragungen einer BE-Matrix gleich der Anzahl aller in einem EM vorhandenen Valenzelektronen. Diese Summe hat für alle isomeren EM den gleichen Wert.

Die Darstellung von EM durch BE-Matrizen erfordert die Kennzeichnung eines jeden einzelnen Atoms in den EM, insbesondere auch die formale Unterscheidung chemisch äquivalenter Atome. Hierdurch wird vom



chemischen Standpunkt aus eine nicht erwünschte Mehrdeutigkeit eingeführt, die jedoch wieder vernachlässigt werden muss, wenn EM maschinell identifiziert werden sollen. Da die EM durch die enthaltenen Moleküle gegeben sind, genügt es, das Problem einer eindeutigen Darstellung der chemischen Konstitution für Moleküle zu lösen.

Zwei Moleküle besitzen die gleiche Konstitution, wenn sich ihre BE-Matrizen bis auf Zeilen/Spalten-Permutationen gleichen, denn Zeilen/Spalten-Permutationen einer BE-Matrix entsprechen lediglich der Umnummerierung der Atome von Molekülen. Solche BE-Matrizen, die das gleiche EM repräsentieren, nennen wir äquivalent. Die Tatsache, dass ein Molekül nicht nur durch eine BE-Matrix dargestellt werden kann, hat weitreichende Konsequenzen, sollen Moleküle anhand ihrer BE-Matrizen verglichen bzw. identifiziert werden. Für den Vergleich von BE-Matrizen genügt es nämlich nicht, lediglich die Identität der BE-Matrizen zu prüfen, sondern es muss festgestellt werden, ob sich die BE-Matrizen bis auf Zeilen/Spalten-Permutationen gleichen.

Die beiden nicht identischen BE-Matrizen in Abb. 2 stellen Formaldehyd dar. Dass sie tatsächlich dasselbe Molekül repräsentieren, lässt sich durch Vertauschen der zweiten und vierten Zeile und Spalte der BE-Matrix in Abb. 2 (b) und in der dadurch entstandenen Matrix durch Vertauschen der dritten und vierten Zeile und Spalte zeigen.

$$\begin{array}{cc} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 2 & 4 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 2 & 1 \\ 0 & 2 & 4 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \text{(a)} & \text{(b)} \end{array}$$

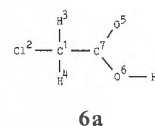
Abb. 2: Äquivalente BE-Matrizen von Formaldehyd.

Um die Äquivalenz von BE-Matrizen festzustellen, könnte man verschiedene Eigenschaften der BE-Matrizen überprüfen, die von Zeilen/Spalten-Permutationen unabhängig sind (Invarianten). Zu diesen Eigenschaften zählen z. B. die Anzahl der Zeilen und Spalten, die Anzahl der von Null verschiedenen Einträge in jeder Zeile und Spalte sowie die Summe aller Einträge. Diesem Verfahren steht allerdings entgegen, dass sich anhand von Invarianten zwar zeigen lässt, dass zwei BE-Matrizen nicht äquivalent sind, umgekehrt sich die Äquivalenz – von Sonderfällen abgesehen – zweier BE-Matrizen aber nicht bestimmen lässt.

Sollen Moleküle anhand ihrer BE-Matrizen verglichen bzw. identifiziert werden, scheiden also die Prüfung auf Identität und der Vergleich von Invarianten aus. Das Permutieren der Zeilen und Spalten einer BE-Matrix ist jedoch zu aufwendig, zumal es für jeden Vergleich wiederholt werden müsste. Eine Lösung dieses Problems besteht darin, die Atome eines Moleküls –

und damit auch die Zeilen und Spalten einer BE-Matrix – einmal nach bestimmten Regeln zu ordnen und dann die BE-Matrizen auf Identität zu prüfen. Die Ordnung der Atome eines Moleküls, die diese Prüfung zulässt, nennen wir kanonisch. Das kanonische Ordnen der Atome eines Moleküls muss folglich immer zu der gleichen BE-Matrix des Moleküls führen. Die Regeln, nach denen die Atome kanonisch geordnet werden, sollten rasch zu einer kanonischen Ordnung führen, leicht formalisierbar und maschinell anwendbar sein. Der beim Chemical Abstracts Service eingesetzte Algorithmus [6] war der erste zur eindeutigen Numerierung der Atome in Molekülen. Er arbeitet insofern ineffektiv, als mehrere Numerierungen parallel entwickelt werden müssen, die schliesslich alle bis auf eine wieder verworfen werden. Das für das Lösen vieler chemischer Probleme wichtige Erkennen der konstitutionellen Äquivalenz von Atomen in einem Molekül ist mit diesem Algorithmus ebenfalls nicht ohne weiteres möglich. Sollte die konstitutionelle Äquivalenz von Atomen mit diesem Algorithmus bestimmt werden, müsste von jedem Atom ausgehend eine Numerierung für das Molekül erzeugt werden. Die Atome, von denen aus die Numerierung begonnen wird, sind dann konstitutionell äquivalent, wenn die aufgrund dieser Numerierung erzeugten Bindungslisten identisch sind. Dieser Weg, die konstitutionelle Äquivalenz von Atomen zu bestimmen, wäre allerdings äusserst aufwendig.

Entsprechend den oben genannten Kriterien haben wir einen Algorithmus CANON [7] entwickelt, der rasch zur kanonischen Ordnung der Atome konvergiert und sowohl von Hand als auch maschinell leicht ausführbar ist. Über das kanonische Numerieren hinaus erkennt der Algorithmus auch konstitutionell äquivalente Atome. Es werden nicht mehrere Numerierungen parallel erzeugt, sondern der Algorithmus konvergiert von vornherein zu nur einer Numerierung. Dass der Algorithmus immer zu einer eindeutigen Bezifferung führt, konnte kürzlich mathematisch bewiesen werden [8]. Der Algorithmus CANON sei am Beispiel der Numerierung von Chloressigsäure 6 demonstriert. Dazu werden die Atome der Chloressigsäure zunächst willkürlich numeriert, vgl. 6a, und anhand dieser Numerierung eine Konnektivitätsliste aufgestellt, vgl. Tabelle 1 (a).



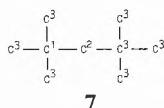
Jedem Atom wird ein Atomindex zugeordnet. Die Atome mit der höchsten Ordnungszahl erhalten den Atomindex 1, die mit der zweithöchsten Ordnungszahl bekommen den Atomindex 2 usw. Die Atomindizes der Nachbaratome eines jeden Atoms werden nach steigenden Werten geordnet und mit dem Atomindex des betrachteten Atoms zum Atomdeskriptor

zusammengefügt, vgl. Tabelle 1 (b). Die Atome werden dann anhand der Atomdeskriptoren lexikographisch geordnet. Dazu werden die Atomindizes in den Atomdeskriptoren von links nach rechts verglichen. Ein Atom kommt in der Ordnung der Atome vor einem anderen, wenn es an einer bestimmten Position im Atomdeskriptor einen kleineren Atomindex besitzt. Sind zwei Atomdeskriptoren verschieden lang, bis zur Länge des kürzeren aber gleich, kommt das Atom mit dem kürzeren Atomdeskriptor vor dem mit dem längeren. Stimmen zwei Atomdeskriptoren in jedem ihrer Atomindizes überein und sind sie gleich lang, lassen sich die zugehörigen Atome nicht ordnen. Die Ordnung der Atome nach ihren Atomdeskriptoren von Tabelle 1 (b) ist in Tabelle 1 (c) gezeigt. Da die Atome noch nicht vollständig geordnet sind, wird ein neuer Zyklus begonnen, indem den Atomen aufgrund der erzeugten Ordnung neue Atomindizes zugeordnet werden. Für die Atome, die noch nicht geordnet werden konnten, werden die Atomdeskriptoren neu aufgestellt und diese Atome danach geordnet. Für die Chloressigsäure stellt man fest, dass durch weitere Zyklen über Tabelle 1 (c) hinaus die Atome (3) und (4) nicht weiter geordnet werden.

Tabelle 1: Erzeugen der kanonischen Numerierung von Chloressigsäure mit dem Algorithmus CANON

1	3,4,2,7	1 - 3:1.3.4.4	2 - 1:	2 - 1:
2	1	2 - 1:3	5 - 2:	5 - 2:
3	1	3 - 4:3	6 - 3:	6 - 3:
4	1	4 - 4:3	1 - 4:	1 - 4:
5	7	5 - 2:3	7 - 5:	7 - 5:
6	7,8	6 - 2:3.4	8 - 6:	8 - 6:
7	1,5 6	7 - 3:2.2.3	3 - 7:4	3 - 7:
8	6	8 - 4:2	4 - 7:4	4 - 8:
(a)	(b)	(c)	(d)	

Können Atome nicht weiter geordnet werden, wird geprüft, ob die Atome durch ihren Ringdeskriptor weiter geordnet werden können. Der Ringdeskriptor wird aus den nach steigenden Werten geordneten Ringgrößen der kleinsten Ringe gebildet, denen das betreffende Atom angehört. Atome, die auch durch Ringdeskriptoren nicht weiter geordnet werden können, sind konstitutionell äquivalent. Konstitutionell äquivalente Atome sind definiert als Atome, die bei einer Abbildung des Moleküls auf sich selbst – ohne Berücksichtigung der stereochemischen Aspekte, jedoch unter Erhalt aller Bindungen – aufeinander abgebildet werden. In 2,2',4,4'-Tetramethylpentan **7** sind z. B. die mit gleichen Zahlen versehenen Atome konstitutionell äquivalent.

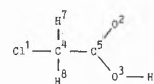


7

Das Erkennen der konstitutionellen Äquivalenz von Atomen eines Moleküls stellt ein wichtiges Zwischen-

resultat des Algorithmus CANON dar, von dem die endgültige Erzeugung einer kanonischen Numerierung abhängt. Um zu einer vollständigen Ordnung der Atome eines Moleküls zu gelangen, wird ein neuer Zyklus des Algorithmus CANON dadurch begonnen, dass in derjenigen Klasse von äquivalenten Atomen, die in der jeweils erreichten Ordnung der Atome am weitesten vorne steht, einem Atom willkürlich ein Atomindex zugeordnet wird, der niedriger ist als der Index der restlichen Atome in der Klasse.

Da die Atome (3) und (4) von **6a** keinem Ring angehören, können sie anhand ihrer Ringdeskriptoren nicht weiter geordnet werden. Die Atome (3) und (4) werden also als konstitutionell äquivalent erkannt. Wird dem Atom (3) daher ein kleinerer Atomindex als dem Atom (4) zugeordnet, kann ein neuer Zyklus begonnen werden. Die Atome von **6a** sind damit aber bereits vollständig geordnet und das Abbruchkriterium des Algorithmus erfüllt. Die kanonische Numerierung **6b** von Chloressigsäure folgt unmittelbar aus den Atomindizes der Tabelle 1 (d).



6b

Für Atome in Ringverbindungen wird gefordert, dass sie nur dann konstitutionell äquivalent sind, wenn sie mit gleichem Atomindex durch die Ringdeskriptoren nicht weiter geordnet werden können. Dieser Schritt sei an der kanonischen Numerierung des Cuneangerüsts **8** näher erläutert.



8a



8b

Tabelle 2: Erzeugen der kanonischen Numerierung des Cuneangerüsts mit dem Algorithmus CANON

1	2,7,8	1 - 1:1.1.1	1 - 3.4.5	1 - 1:1.2.3
2	1,3,6	2 - 1:1.1.1	2 - 4.4.5	3 - 1:1.2.3
3	2,4,5	3 - 1:1.1.1	3 - 3.4.5	5 - 1:1.2.3
4	3,5,8	4 - 1:1.1.1	4 - 3.5.5	7 - 1:1.2.3
5	3,4,6	5 - 1:1.1.1	5 - 3.4.5	4 - 2:1.1.2
6	2,5,7	6 - 1:1.1.1	6 - 4.4.5	8 - 2:1.1.2
7	1,6,8	7 - 1:1.1.1	7 - 3.4.5	2 - 3:1.1.3
8	1,4,7	8 - 1:1.1.1	8 - 3.5.5	6 - 3:1.1.3
(a)	(b)	(c)	(d)	
5 - 1:	5 - 1:	5 - 1:		
1 - 2:2.3.4	3 - 2:	3 - 2:		
3 - 2:1.3.4	1 - 3:3.5.7	7 - 3:		
7 - 2:2.3.4	7 - 3:3.5.6	1 - 4:		
4 - 3:1.2.3	4 - 4:	4 - 5:		
8 - 3:2.2.3	8 - 5:	8 - 6:		
2 - 4:2.2.4	6 - 6:	6 - 7:		
6 - 4:1.2.4	2 - 7:	2 - 8:		
(e)	(f)	(g)		

Ausgehend von der willkürlichen Numerierung des Cuneangerüsts **8a** und den aus den Ordnungszahlen der Atome abgeleiteten Atomindizes werden die Atomdeskriptoren aufgestellt. Alle Atome des Cuneangerüsts haben die gleiche Art und Anzahl von Nachbarn, so dass die Atomdeskriptoren alle gleich lauten, vgl. Tabelle 2(b). Auch ein neuer Zyklus könnte die Atome nicht weiter ordnen. Die Atome werden jedoch durch ihre Ringdeskriptoren weiter geordnet. Diese

Ordnung lässt sich durch neue Zyklen nicht weiter verfeinern, so dass Tabelle 2(d) die Klassen der konstitutionell äquivalenten Atome enthält.

Die kanonische Numerierung des Cuneangerüsts wird erzeugt, indem aus der ersten Klasse von vier äquivalenten Atomen eines einen Atomdeskriptor erhält, der kleiner ist als der der anderen drei Atome. Wählt man Atom (5), lassen sich die Atomdeskriptoren in Tabelle 2(e) und Tabelle 2(f) konstruieren. Es resultiert

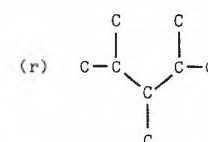
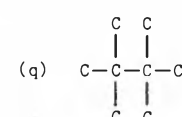
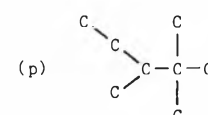
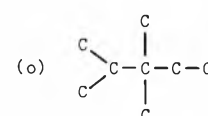
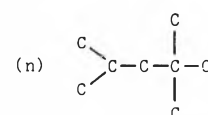
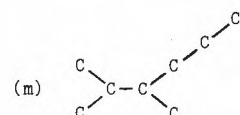
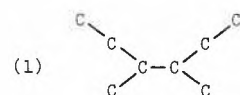
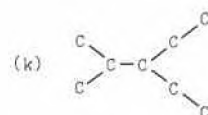
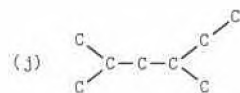
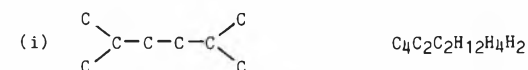
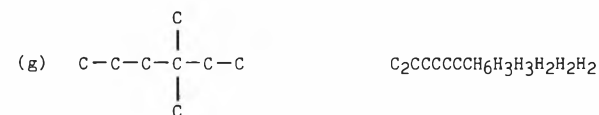
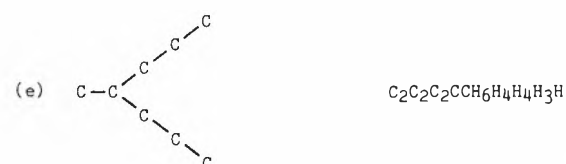
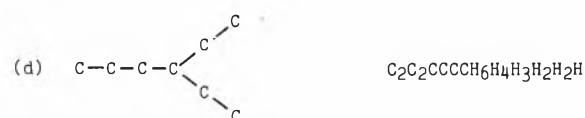
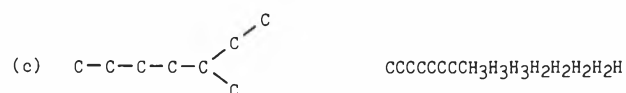
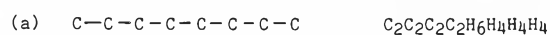


Abb. 3: Die Kohlenwasserstoffe C_8H_{18} und ihre partitionierten Bruttoformeln.

schliesslich die kanonische Numerierung **8b**, der die Tabelle 2 (g) zugrunde liegt.

Wählte man ein anderes als das Atom (5), entstünde eine andere, aber vollkommen gleichwertige kanonische Numerierung des Cuneangerüsts, in der jedes Atom genau die gleichen Nachbarn hätte wie in der Numerierung von **8b**. Dies folgt auch unmittelbar aus der Definition der kanonischen Numerierung, nach der die Nachbarn eines jeden Atoms immer die gleichen kanonischen Indices haben müssen.

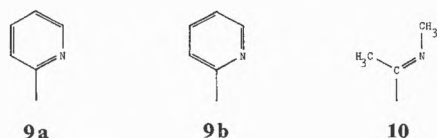
Die Identifizierung anhand ihrer kanonischen BE-Matrizen kann effektiver gestaltet werden, wenn jedem Molekül noch ein Schlüssel zugeordnet wird, unter dem es gesucht werden kann. Im Gegensatz zur kanonischen BE-Matrix braucht dieser Schlüssel nicht eindeutig zu sein. Durch einen Schlüssel wird die Anzahl der tatsächlich anhand ihrer kanonischen BE-Matrizen zu identifizierenden Moleküle auf jene beschränkt, die unter dem gleichen Schlüssel abgelegt sind. Zu solch einem Schlüssel eignet sich die sog. partitionierte Bruttoformel. Sie wird gebildet, indem die Äquivalenzklassen eines Moleküls durch das entsprechende, mit einem Index versehene Elementsymbol bezeichnet werden. Das Elementsymbol gibt die Atomart, der Index die Anzahl der in den Äquivalenzklassen enthaltenen Atome an. Die partitionierte Bruttoformel von n-Octan lautet z. B. $C_2C_2C_2C_2H_6H_4H_4H_4$. Die partitionierte Bruttoformel vereinigt Eigenschaften der Konstitutions- und der Bruttoformel. Sie enthält Angaben über die konstitutionelle Äquivalenz der Atome eines Moleküls, behält aber die Linearität der Bruttoformel bei. Moleküle können daher mittels der partitionierten Bruttoformel weiter unterschieden werden, als es mit der Bruttoformel möglich ist. Von allen 18 Kohlenwasserstoffen der Formel C_8H_{18} , vgl. Abb. 3, können z. B. bis auf das 2,3- und 2,4-Dimethylhexan alle anhand ihrer partitionierten Bruttoformel unterschieden werden. Während der Erzeugung der kanonischen Numerierung mit dem Algorithmus CANON werden die Atome eines Moleküls automatisch in Klassen konstitutionell äquivalenter Atome eingeteilt, so dass die partitionierte Bruttoformel ohne zusätzlichen Aufwand bei der kanonischen Numerierung eines Moleküls miterzeugt wird.

Die Kennzeichnung stereochemischer Merkmale

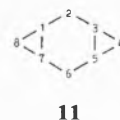
Stereoisomere werden heute im allgemeinen anhand der R,S-Nomenklatur und der daran angelehnten Nomenklaturen bezeichnet. Hierbei bildet eine in mehrere Unterregeln aufgeteilte Sequenzregel von Cahn, Ingold und Prelog (CIP), nach der die Liganden der chiralen Zentren jeweils paarweise verglichen und geordnet werden, das Kernstück [9].

Zieht man die maschinelle Anwendung der CIP-Sequenzregel in Betracht, gilt es zu prüfen, ob es sich bei den CIP-Regeln um ein algorithmisches Verfahren handelt. Danach muss jeder Schritt des Verfahrens aus

dem vorhergehenden Schritt eindeutig bestimmt sein und das Ergebnis nach einer endlichen Anzahl von Schritten vorliegen. Zunächst stellt man fest, dass Definitionen nach CIP wie «übliche» Resonanzformel und «gemittelte» Resonanzformel einer Automatisierung nur sehr schwer zugänglich sind, so dass eine maschinelle Durchführung der CIP-Sequenzregel mit vertretbarem Aufwand nicht möglich erscheint. Will man die CIP-Sequenzregel auf solche Moleküle anwenden, die nicht nur durch eine Valence-Bond-Formel repräsentiert werden können, müssen alle Resonanzformeln des betreffenden Moleküls berücksichtigt werden, um jene, die nach CIP als üblich definiert sind, auswählen zu können. Diese üblichen Resonanzformeln werden durch «Auflösen» der Mehrfachbindungen und «Sättigen» freierwerdender Valenzen expandiert. Durch Mitteilung dieser expandierten Formeln wird schliesslich eine Formel konstruiert, nach der die Liganden geordnet werden. Dieses Verfahren ist nicht nur äusserst aufwendig, sondern es ist auch fehleranfällig, denn die Liganden können nur reproduzierbar geordnet werden, wenn alle üblichen Resonanzformeln einbezogen werden. Wird nur ein Teil dieser Resonanzformeln berücksichtigt, kann die Ordnung der Liganden umgekehrt werden. Nach den CIP-Regeln besitzt z. B. der Ligand **10** eine höhere Priorität als **9**, hingegen **9a** eine höhere als **10** und **9b** eine niedrigere als **10**. Liesse man daher **9b** unberücksichtigt, kehrte sich die Ordnung der Liganden **9** und **10** um.

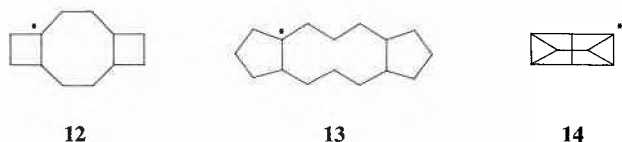


Bei der weitergehenden Prüfung der CIP-Regeln auf die Erfüllung der Kriterien eines algorithmischen Verfahrens zeigt sich, dass es Moleküle gibt, die Chiralitätszentren enthalten, deren Liganden nach der CIP-Sequenzregel jedoch nicht geordnet werden können. Im Tricyclo-[5.1.0.0^{3,5}]-octan **11** besitzt das Atom (1) vier verschiedene Liganden: ein Wasserstoffatom, das tertiäre Kohlenstoffatom (7) und die zwei sekundären Kohlenstoffatome (2) und (8).



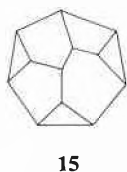
Letztere Atome befinden sich in verschiedener konstitutioneller Umgebung, denn Atom (8) gehört einem Dreiring, Atom (2) jedoch einem Sechsring an. Atome (2) und (8) sind also offensichtlich konstitutionell nicht äquivalent und daher auch die Liganden, die von diesen Atomen ausgehen, verschieden. Nach der CIP-Sequenzregel

sollten die beiden Liganden also zu ordnen sein. Man stellt jedoch fest, dass, gleich wieviele Iterationsschritte durchgeführt werden, die Liganden nicht geordnet werden können. In diesem Falle versagt die CIP-Sequenzregel. Ausser in **11** können z. B. auch die Liganden der jeweils mit * gekennzeichneten Atome in Tricyclo-[8.2.0.0^{4,7}]-dodecan **12**, Tricyclo-[11.3.0.0^{5,9}]-hexadecan **13** und Pentacyclo-[5.1.0.0^{2,6}.0^{3,5}.0^{4,8}]-octan (Cunean) **14** nicht vollständig geordnet werden.



Die Moleküle **11** bis **14** enthalten konstitutionell äquivalente Atome. Allerdings ist die Konstitution dieser Moleküle sowohl mit achiralen als auch mit chiralen Strukturen vereinbar, die eine Spezifikation der Konfiguration verlangen. In den angeführten Fällen ist es jedoch nicht möglich, den Molekülen Konfigurationsymbole nach CIP zuzuordnen, da die konstitutionell verschiedenen Liganden nicht in einer endlichen Anzahl von Schritten geordnet werden können.

Das Cunean **14** enthält ausschliesslich tertiäre Kohlenstoffatome, die untereinander teilweise äquivalent sind. Es ist jedoch denkbar, dass ein Molekül mit nur tertiären Gerüstkohlenstoffatomen konstitutionell vollkommen asymmetrisch ist, d. h. keines der Atome ist dem anderen äquivalent. Ein solches Molekül wäre z. B. **15**.



In diesem hypothetischen Heptacyclododecan ist jedes Atom von anderen unter sich verschiedenen Liganden umgeben. Für keines der Atome ist es jedoch möglich, die Liganden nach der CIP-Sequenzregel zu ordnen, denn jedes Kohlenstoffatom ist von drei Kohlenstoffatomen und einem Wasserstoffatom umgeben, wie weit auch immer man sich von einem Zentralatom entfernt. Das Versagen der CIP-Sequenzregel beruht auf der ihr zugrunde liegenden Annahme, dass die Liganden immer nach einer endlichen Anzahl von Schritten zu ordnen sind. Diese Annahme trifft, wie obige Beispiele zeigen, offensichtlich nicht zu. Der CIP-Sequenzregel fehlt somit das Kriterium der Endlichkeit, eine der Grundbedingungen eines algorithmischen Verfahrens. Die CIP-Regeln sind deshalb nicht nur für die maschinelle Durchführung, sondern auch prinzipiell nicht zum Ordnen von Liganden geeignet.

Diese Tatsache macht es erforderlich, ein algorithmi-

sches Verfahren zu definieren, dass zum Ordnen von Liganden uneingeschränkt geeignet ist. Wir erreichen dies durch folgende

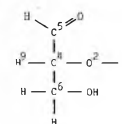
Definition

Die Ordnung von Liganden in einem Molekül ist durch die Ordnung der kanonischen Indizes ihrer α -Atome gegeben.

Durch diese Definition der Ordnung von Liganden über die kanonische Numerierung des Moleküls wird die Beschreibung der Konstitution und der stereochemischen Merkmale auf eine gemeinsame Basis gestellt.

Das Ordnen der Liganden ist demnach nicht nur nach CIP oder ähnlichen Sequenzregeln möglich, sondern auch anhand der kanonischen Numerierung der Atome eines Moleküls. Da Dokumentation in der Chemie heute fast ausschliesslich maschinell betrieben wird, zu speichernde Moleküle also kanonisch numeriert werden müssen, ist es sinnvoll, auch Konfigurationsymbole ohne zusätzliche Prozedur, wie die Anwendung der CIP-Sequenzregel, zu bestimmen. Der Algorithmus CANON eignet sich besonders für diesen Zweck, denn er ist – aufgrund seiner wenigen, klaren Regeln – für die maschinelle Ausführung geeignet und führt fast immer zu den durch die R,S-Nomenklatur eingeführten Konfigurationssymbolen. Verzichtet man auf die Kompatibilität mit eingeführten Nomenklaturesystemen, kann grundsätzlich jede eindeutige Numerierung eines Moleküls zur Kennzeichnung der Stereochemie herangezogen werden [10].

Obwohl der kanonischen Numerierung der Atome eines Moleküls die konzeptionelle Aufteilung des Moleküls in Liganden fremd ist, lässt sich das Konzept der Liganden beibehalten und von einer Ordnung der Liganden sprechen, wenn die Ordnung der Liganden durch die kanonischen Indizes ihrer α -Atome festgelegt wird, d. h. der Atome der Liganden, über die sie an das chirale Zentralatom oder polyzentrische Molekülgerüst direkt gebunden sind. Auf diese Weise ergibt sich aus der Ordnung $2 < 5 < 6 < 9$ der kanonischen Indizes der α -Atome im Glycerinaldehyd **16** die Ordnung der Liganden zu $\text{OH} < \text{CHO} < \text{CH}_2\text{O} < \text{H}$.



16

Im Glycerinaldehyd ist nur ein chirales Zentrum enthalten. Sind in einem Molekül mehrere vorhanden, wird beim Ordnen der Liganden für jedes chirale Zentrum so verfahren, wie es am Glycerinaldehyd gezeigt wurde. Hier manifestiert sich eine bedeutende Eigenschaft des Ordners von Liganden nach kanonischen Indizes der α -Atome von Liganden. Für das

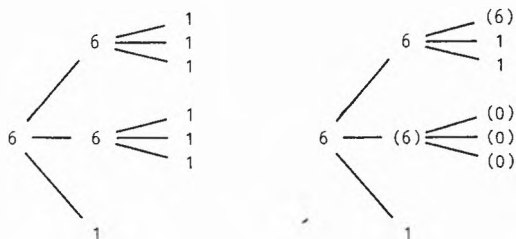


Abb. 5: CIP-Schema zur Ordnung der Liganden $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Auch die Ordnung der Liganden **18** bis **21** nach der CIP-Sequenzregel entspricht der Ordnung nach kanonischen Indizes der α -Atome. Dies scheint allgemein für Resonanzstrukturen zuzutreffen, die Kohlenstoffatome im Gerüst enthalten, obwohl Doppelbindungen nach der CIP-Sequenzregel aufgelöst werden. Der Algorithmus CANON umgeht Resonanzformeln, indem die konstitutionellen Aspekte eines Moleküls nur durch die Koordinationszahlen der Atome berücksichtigt werden. Nicht die Anzahl der Bindungen, die von einem Atom ausgehen, wird primär herangezogen, sondern die Anzahl der Nachbarn ist die primär verwandte Grösse. Mehrfachbindungen gehen nur indirekt über die Koordinationszahl in den Algorithmus CANON ein.

Während beim Ordnen von Liganden in den Molekülen **11** bis **15** die CIP-Sequenzregel versagt, ist es mittels kanonischer Indizes der α -Atome der betreffenden Liganden hingegen ohne weiteres möglich. Bezeichnet man z. B. in **12** die Klassen der konstitutionell äquivalenten Atome durch jeweils gleiche Ziffern, die ja ein Zwischenergebnis von CANON sind, vgl. **24**, erkennt man sofort, dass die tertiären Kohlenstoffatome von konstitutionell verschiedenen Atomen umgeben sind. Da durch die kanonische Numerierung der Atome die Ordnung der Äquivalenzklassen erhalten bleibt, geben die Ziffern in **24** auch die Ordnung der Liganden an.



24

Zusammenfassung

Die deduktive Lösung chemischer Probleme mit dem Computer auf der Basis eines mathematischen Modells der konstitutionellen Chemie erfordert eine computergerechte Darstellung chemischer Strukturen. Die kanonische Numerierung eines Moleküls wird zur eindeutigen Darstellung des Moleküls als BE-Matrix herangezogen. Als zusätzlicher Schlüssel zur Identifizierung der Moleküle wird über die Klassen der konstitutionell äquivalenten Atome eines Moleküls die partitionierte Bruttoformel eingeführt. Die CIP-Regeln werden auf ihre Verwendbarkeit zur automatischen Kennzeichnung der Stereochemie von Molekülen hin untersucht. Es wird gezeigt, wie mit der kanonischen Numerierung der Atome eines Moleküls über die Anwendbarkeit der CIP-Regeln hinaus stereochemische Merkmale bezeichnet werden können. Die so erzeugten Konfigurationssymbole entsprechen weitgehend der R,S-Nomenklatur.

Literaturverzeichnis

- 1a I. Ugi und G. Kaufhold: (unveröffentlicht 1966–67), beschrieben in I. Ugi Rec. Chem. Prog., 30 (1969) 289.
- b E. J. Corey, W. T. Wipke, R. D. Cramer and W. J. Howe. J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 421.
- c W. T. Wipke, in W. T. Wipke, S. Heller, R. Feldmann and E. Hyde: «Computer Representation and Manipulation of Chemical Information», Wiley, New York 1974.
- d H. Gelernter, N. S. Sridharan, A. I. Hart, S. C. Yen, F. W. Fowler and H. I. Shue: Top. Curr. Chem., 41 (1973) 113–150.
- e H. L. Gelernter, A. F. Sanders, D. L. Larsen, K. K. Agarwal, R. H. Boivie, G. A. Spritzer and J. E. Searleman: Science, 4308 (1971) 1041.
- 2a J. Lederberg, G. L. Sutherland, B. G. Buchanan, E. A. Feigenbaum, A. V. Robertson, A. M. Duffield and C. Djerassi: J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 2973–2976;
- b ibid., 91 (1969) 2977–2981.
- c B. R. Kowalski and C. A. Reilly: J. Phys. Chem., 75 (1971) 1402–1411.
- 3a I. Ugi: Intra-Sci. Chem. Rep., 5 (1971) 229.
- b I. Ugi and P. D. Gillespie: Angew. Chem., 83 (1971) 980 bis 981;
- c ibid., 83 (1971) 982–985.
- d I. Ugi, P. Gillespie and C. Gillespie: Trans. N. Y. Acad. Sci., 34 (1972) 416–432.
- e J. Blair, J. Gasteiger, C. Gillespie, P. Gillespie and I. Ugi in W. T. Wipke, S. Heller, R. Feldmann and E. Hyde: «Computer Representation and Manipulation of Chemical Information», Wiley, New York 1974, pp. 129–145.
- f I. Ugi: IBM Nachrichten, 24 (1974) 180–184.
- g I. Ugi, J. Gasteiger, J. Brandt, J. Brunner und W. Schubert: IBM Nachrichten, 24 (1974) 185–189.
- h J. Brandt, J. Friedrich, J. Gasteiger, C. Jochum, W. Schubert, and I. Ugi in E. V. Ludena, N. H. Sabelli and A. C. Wahl: «Computers in Chemical Education and Research», Plenum Publishing Corp., New York 1977, pp. 337–355.
- i J. Brandt, J. Friedrich, J. Gasteiger, C. Jochum, P. Lemmen, W. Schubert and I. Ugi: Pure Appl. Chem., 50, (1978) 1303–1318.
- j I. Ugi, J. Bauer, J. Brandt, J. Friedrich, J. Gasteiger, C. Jochum und W. Schubert: Angew. Chem., 91 (1979) 99 bis 111; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 123–147.
- k A. Weise: Z. Chem., 13 (1973) 155–156; ibid. 15, (1975) 333–340.
- 4 J. Dugundji and I. Ugi: Top. Curr. Chem., 39 (1973) 19–64.
- 5 W. Schubert: MATCH, im Druck.
- 6 H. L. Morgan: J. Chem. Doc., 5 (1965) 107–113.
- 7 W. Schubert and I. Ugi: J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 37–41.
- 8 J. Dugundji, W. Schubert and I. Ugi: in Vorbereitung.
- 9a R. S. Cahn and C. K. Ingold: J. Chem. Soc. (London) (1951) 612–622.
- b R. S. Cahn, C. K. Ingold and V. Prelog: Experientia, 12 (1956) 81–124.
- c R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog: Angew. Chem., 78 (1966) 413–447.
- 10a H. W. Davis: «Computer Representation of the Stereochemistry of Organic Molecules», Birkhäuser-Verlag, Basel und Stuttgart 1976.
- b W. T. Wipke and T. M. Dyott: J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 4825–4834; ibid., 96 (1974) 4834–4842.
- 11 J. Blair, J. Gasteiger, C. Gillespie, P. D. Gillespie and I. Ugi: Tetrahedron, 30 (1974) 1845–1859.

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.

Extraction of Uranium(VI) by Di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid Tributyl Phosphate and Trioctyl Phosphine Oxide Gels *

Kamal Shakir ** and Shokry G. Beheir

Nuclear Chemistry Department, Nuclear Research Centre, Atomic Energy Establishment, Cairo, Egypt

Abstract

The gel-liquid extraction of U(VI) has been studied using the equilibrium distribution method. Gels used in this study were prepared by swelling styrene divinylbenzene with di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (HDEHP), tributyl phosphate, trioctyl phosphine oxide or mixtures of HDEHP and each of the other reagents. Synergistic enhancement of extraction was obtained with the latter gels and a mechanism which accounts for the observed results was proposed.

Introduction

Though the technique of liquid-liquid extraction is extensively used for laboratory and large scale separation and concentration purposes, it is frequently beset with the problem of solvent loss through emulsification and physical entrainment, especially when the extraction of metal values from ore slurries is concerned. However, this problem can be eliminated by incorporating the extractant into a solid ore gel phase. The resulting solidified or gelatinized extractant can then be directly used for the treatment of ore slurries or packed into columns and the conventional solvent extraction process is replaced by a column operation. The first trial to use solidified organic extractants may be found in the Waxco process [1] for the separation of uranium from ore slurries and leach solutions. In this process, use was made of a solidified and pelletized solution of dioctyl phosphoric acid in paraffin wax. The pellets were agitated with the slurry, recovered by screening and stripped in the molten condition.

The idea of using crosslinked polystyrene beads for the extraction of metal ions from aqueous solutions was first reported by Hale [2] in 1954 and was patented a year later [3]. In 1961, Small [4] used a column packed with a gel of styrene divinylbenzene swelled with tributyl phosphate for the separation of uranium and some other metal ions from aqueous solutions. Since the extractant was incorporated as a part of an organic gel, he termed the process gel-liquid extraction. Gel-liquid extraction markedly differs from either reversed phase partition chromatography [5, 6] or gel chromatography [7, 8]. Copolymers used in gel-liquid extraction have low crosslinkage and consequently they can retain

high amounts of extractants. As a result, the obtained gels would be expected to have high capacity per unit volume. Reversed phase chromatography, on the other hand, usually involves the use of high crosslinkage copolymers which can retain extractants mechanically only and therefore the gel capacity per unit volume is usually low [11]. Accordingly, gel-liquid extraction may be useful in extraction of metal ions from a large volume of dilute aqueous solution, whereas reversed phase chromatography is useful in the chromatographic separation of metal ions [11]. Gel-liquid extraction also differs from gel chromatography since in the latter process separation depends on the sizes of molecular solutes. As far as we know, only few publications [4, 9-13] which deal with gel-liquid extraction have appeared.

As will be shown elsewhere [14], the extraction of uranium (VI) with styrene divinyl benzene-di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid gels is feasible. Gels with capacity > 200 mg U(VI)/g dry styrene divinylbenzene could be prepared. However, in view of the fact that in liquid-liquid extraction, neutral organophosphorus compounds operate in combination with di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid and other dialkyl phosphoric extractants to synergistically enhance uranium extraction [15], it was decided to investigate the effect of incorporating tributyl phosphate (TBP) or trioctyl phosphine oxide (TOPO) into di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid gels in an attempt to prepare gels having the following advantages: (1) permit higher uranium loadings and (2) reduce stage requirements for any process application and (3) extend application to liquors otherwise difficult to extract.

Experimental

Materials and Reagents

Styrene crosslinked with 2% divinylbenzene (SDVB) was obtained in the form of beads of 80-150 μ diameter, from Servo Feinbiochemica Heidelberg. The beads were dried at 90°C for three hours before use in gel preparation.

Di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (HDEHP) was purchased from Fluka Co. and was purified [16] by a method which primarily depends on shaking its solution in benzene with ethylene glycol.

Tributylphosphate (TBP) was provided by BDH. It was purified

* Received May 1, 1979

** Dr. Kamal Shakir to whom correspondence may be addressed

[17] by stirring with 6N HCl solution at 60°C, for 24 h, scrubbing with sodium carbonate and heating at about 30°C under reduced pressure to remove any butyl alcohol or water.

Trioctyl phosphine oxide (TOPO) was purchased from Eastman Co. and was used without any further purification.

Nitrobenzene (Veb Laborchemie Apolda) was purified [18] by steam distillation in presence of dilute sulphuric acid and then distilled.

A stock solution of 0.1M uranyl nitrate in 0.05 N HNO₃ was prepared from the "Analar" salt provided by Hopkins and Williams Co. Ltd. and was standardized by the oxinate method [19].

General Procedure of Gel Preparation

Gels used in this investigation were generally prepared according to the method described by Small [4]. Dried SDVB beads were soaked for 24 h in a solution of the extractants under test in nitrobenzene at SDVB: liquid ratio of 1:4 (weight/weight). The excess liquid was removed after centrifugation. The solvent droplets adhering to the walls of the tubes were carefully absorbed by filter paper. The gel was then well washed several times with nitric acid solution of the same concentration to be used in the experiment and soaked in the nitric acid solution, before use.

General procedure of extraction

Extraction was carried out by the equilibration batch technique. The gel obtained by swelling one gram of dry SDVB with the extractants solutions was soaked, for 24 h, in 80 ml solution of 0.02 M uranyl nitrate in nitric acid of the specified concentration. Preliminary experiments have shown that the 24 h period used for equilibration was sufficient for equilibrium to be reached under all test conditions. After equilibration, the phases were separated and U(VI) in the aqueous phase was determined spectrophotometrically by the thoron method [20].

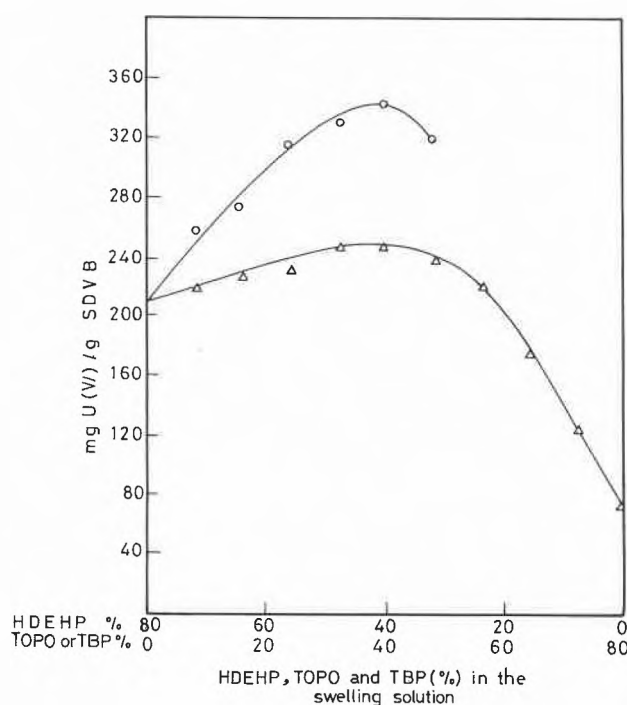


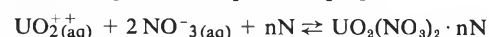
Fig. 1: Variation of gel capacity with the composition of the swelling solution.

(△) 20% nitrobenzene, 80% HDEHP + TBP in various ratios.
(○) 20% nitrobenzene, 80% HDEHP + TOPO in various ratios.

Results and Discussions

The capacities of gels prepared by swelling SDVB with solutions containing 20% by weight nitrobenzene and 80% HDEHP + TBP (or TOPO) in various weight proportions are shown in Fig. 1 which indicates that the capacity of pure HDEHP gels increases on substituting a small amount of TBP or TOPO for a similar weight of HDEHP in the swelling solution. The extent of increase of capacity depends on the organophosphorus compound/HDEHP ratio and increases as this ratio is increased to reach a maximum at a nitrobenzene : HDEHP : neutral organophosphorus extractant weight ratio of 1 : 2 : 2 and then decreases on the further increase of the fraction of organophosphorus compound in the swelling solution.

In liquid-liquid extraction of U(VI) with neutral organophosphorus compounds, N, extraction takes place according to the equation [21]:



which indicates that the amount of uranium (VI) transferred to the organic phase at equilibrium is directly proportional to the square of the aqueous nitrate ion concentration. It is to be expected that a similar mechanism is involved in the gel-liquid extraction of U(VI) with non-ionic organophosphorus gels and therefore the uranium uptake by these gels would be expected to increase with the increase of nitric acid concentration which is experimentally the case on extraction with TBP-gels at low aqueous nitric acid concentrations (Fig. 2). However, at HNO₃ concentrations greater than about 0.7N, the uranium uptake unexpectedly decreases with the increase of acidity.

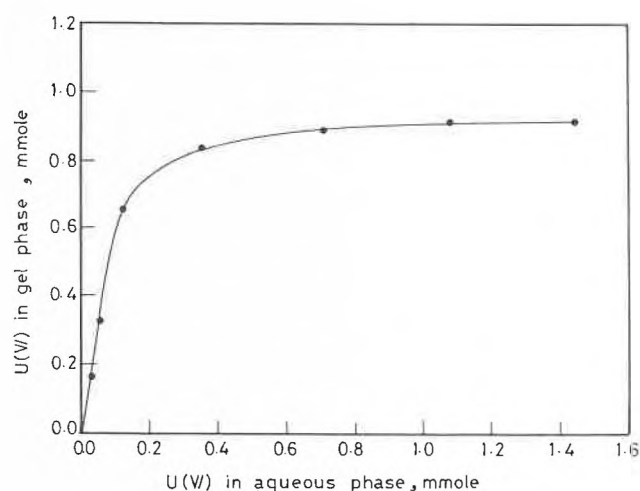


Fig. 2: Dependence of the uranium-uptake by TBP-nitrobenzene- and by TBP-HDEHP-nitrobenzene-gels on the aqueous nitric acid concentration.

TBP: nitrobenzene- (▲) 1 : 4, (△) 4 : 1;
HDEHP: TBP: nitrobenzene- (●) 14 : 3 : 3, (▽) 2 : 1 : 1.

The extraction pattern obtained by TOPO-gels (Fig. 3) at low HNO₃ concentrations entirely differs from that obtained with TBP-gels. With gels of the former ex-

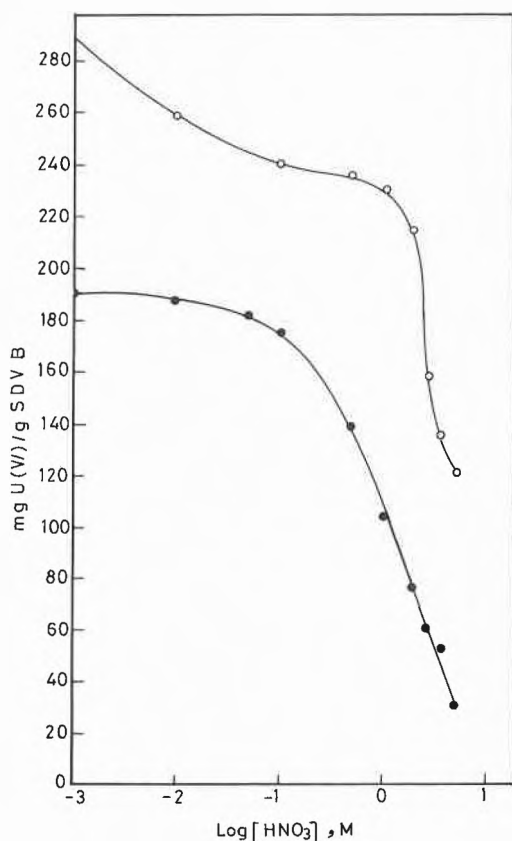


Fig. 3: Dependence of uranium extraction by TOPO-nitrobenzene- and by TOPO-HDEHP-nitrobenzene-gels on the aqueous nitric acid concentration.

(●) TOPO : nitrobenzene- 1 : 4;

(○) HDEHP : TOPO : nitrobenzene- 14 : 3 : 3.

tracant, TOPO, the uptake slightly decreases with the increase of aqueous nitric acid concentration until a maximum is reached at about 0.1N HNO₃ and then sharply decreases. The reason of the unexpected decrease of U(VI) uptake by either TBP—(at high acidity) or TOPO—gels (at all acidities) was not investigated but since gelatinized extractants have high tendency to extract and concentrate HNO₃ [14], the decrease of the uptake of U(VI) with acidity may be due to competition between HNO₃ and UO₂(NO₃)₂ for the gels.

Figures 2 and 3 also show that the uptake of U(VI) by gels containing mixtures of neutral organophosphorus compounds and HDEHP is considerably greater than that of gels containing neutral organophosphorus compounds only. The removal patterns obtained with gels of HDEHP-neutral phosphorus extractants resemble those obtained with gels of only the corresponding neutral phosphorus compounds and considerably differ from the extraction patterns obtained for HDEHP-gels. With the latter gels, a cation-exchange mechanism is involved in the extraction [14] and consequently the uptake decreases with the increase of the hydrogen ion concentration.

To throw some light on the reason of the increase of the capacity of HDEHP gels when a part of HDEHP,

in the swelling solution, is replaced by a neutral phosphorus extractant, the HDEHP content of HDEHP-TBP gels of the optimum capacity was determined by shaking samples of the gel with ethanol, adding distilled water to dilute the alcohol to 75% and titration against a standard alkali. The obtained results indicate that the gel contained $291.9 \pm 6\%$ mg HDEHP/g dry SDVB. To find out the saturation capacity of a gel containing such an amount of HDEHP, an isotherm for the extraction of U(VI) from 0.05N HNO₃ solution with gels swelled with 80% solution of HDEHP in nitrobenzene was built up. The obtained results are plotted in figure 4 which shows the curve of equilibrium concentration (expressed in mmole fractions) of uranium(VI) in the gel phase versus that in the aqueous phase. Initially the curve is linear but with increasing organic-uranium concentration, the extractant is consumed, the extraction coefficient decreases and the curve levels off towards about 0.92 mmole U(VI). Since analysis indicated that the gel used in this investigation contained 1.84 mmole of HDEHP/g dry SDVB, it is deduced that at saturation one molecule of U(VI) combines with two molecules of HDEHP. Accordingly, the maximum amount of U(VI) that can be extracted by the HDEHP content ($291.9 \pm 6\%$ mg/g dry SDVB) of the HDEHP-TBP gel under test is about $107.9 \pm 6\%$ mg/g dry SDVB.

Assuming that the maximum TBP content of the HDEHP-TBP-gel (prepared by soaking SDVB in a 1:2:2 mixture of nitrobenzene : HDEHP : TBP) is

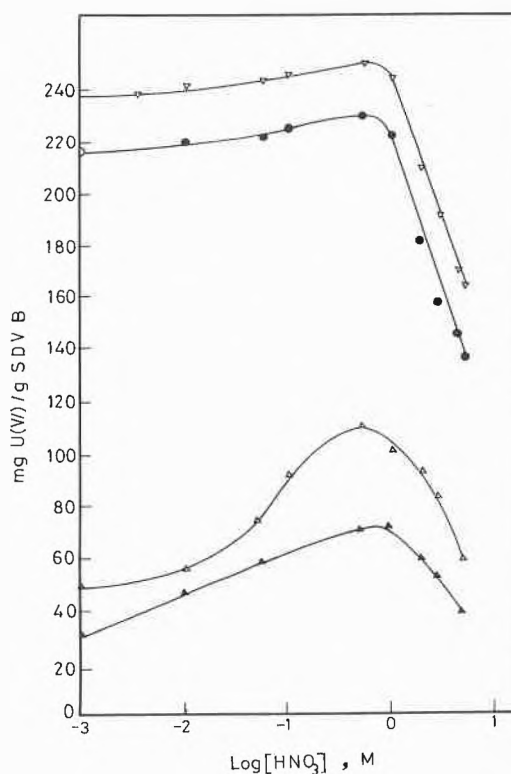
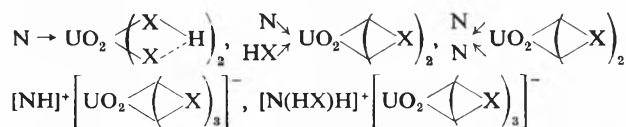


Fig. 4: Isotherm for the extraction of U(VI) by SDVB swelled with 80% solution of HDEHP in nitrobenzene.

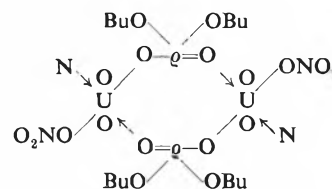
equal to that of gels prepared by soaking SDVB in 80% solution of TBP in nitrobenzene¹, the maximum U(VI) that might be extracted with the TBP amount contained in the HDEHP-TBP-gel under test would be $74.6 \pm 10\%$ mg U/g dry SDVB.²

From the above, it is concluded that the maximum total gel capacity would be equal to $107.9 + 74.6 = 182.5 \pm 8\%$ mg U/gram dry SDVB. Experimentally, the gel capacity for U(VI) was found to be about $247.9 \pm 10\%$ mg/g resin (i.e. the HDEHP:U(VI) molar ratio is $> 2:1$). The increase in the HDEHP-gel capacity on adding neutral organophosphorus compounds cannot therefore be attributed to a mere addition effect but may be attributed to the probable formation of mixed HDEHP-TBP- UO_2^{++} complexes. The structures proposed for such complexes and which have been postulated [22–25] to be responsible for synergism formed in the liquid-liquid extraction of UO_2^{++} with HDEHP-TBP mixture are summarized [26, 27] as follows:



(where HX = HDEHP and N = a neutral organophosphorus extractant)

As shown from the above, at U(VI) saturation, the HDEHP-gel contains HDEHP:U(VI) in the molar ratio 2:1. Also, all of the proposed HDEHP-TBP- UO_2 structures contain HDEHP:UO₂ in the same molar ratio, 2:1, or even greater. Therefore the increase in gel capacity, on the partial replacement of HDEHP with TBP, cannot be attributed to only the formation of any of the above-mentioned complexes and may therefore be due to the formation of binary species in which nitrate ions participate. For extraction of U(VI) from nitric acid by mixtures of TBP and dibutylphosphoric acid, DBP, Han and Vander Wall [28] found it essential to consider species such as $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_2$ (DBP)₂ which (TBP)₂ they formulate with six coordinate uranium as:



Similar complexes are probably formed under our conditions.

References

- 1 A.E. Ruehle, G.W. Lewis and W.E. Rhodes: Mallinckrodt Chemicals Works, Research and Development Report, NYO-1352 (1953).
- 2 D.K. Hale: Chemistry Research 1935, London: H.M.S.O., P. 46 (1954).
- 3 D.K. Hale: British patent, 738, 500 (1955).
- 4 H. Small: J. inorg. nucl. Chem. 18 (1961) 232.
- 5 H. Beranova and M. Novak: Collection Czech. Chem. Commun. 30 (1965) 1073.
- 6 V. Spevackova and M. Krivanek: Radiochem. Radioanal. Letters 3 (1970) 63.
- 7 S. Ohashi, N. Yoza and Y. Ueno: J. Chromatography 24 (1966) 300.
- 8 R.A. Henry and L.B. Rogers: Separ. Sci. 3 (1968) 11.
- 9 A.L. Clingman and J.R. Parrish: J. appl. Chem. 13 (1963) 193.
- 10 K. Ueno, T. Yano and T. Kojima: Anal. Letters 5 (1972) 439.
- 11 Y. Seikizuka, T. Kojima, T. Yano and K. Ueno: Talanta 20 (1973) 979.
- 12 K. Ueno: Japan Koki 73 43, 396, Chem. Abstr. 79 (1973) 127153 P.
- 13 K. Ueno: Japan Koki 74 10, 089, Chem. Abstr. 80 (1974) 140894 W.
- 14 K. Shakir and Sh.G. Beheir: to be published.
- 15 J. Marcus and S. Kertes: Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, London 1969.
- 16 M.A. Raiech: Radiochemical Studies on Certain Lanthanide and Transuranium Elements, Ph.D. Thesis Cairo University (1974).
- 17 D.F. Peppard, W.J. Driscoll, R. Sironen and S. McCarty: J. inorg. nucl. Chem. 4 (1957) 326.
- 18 A.T. Vogel: Practical Organic Chemistry, Longmans Green and Co., London 1959, 3rd, edn., p. 525.
- 19 A.I. Vogel: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Longmans Green and Co., London, 2nd edn. (1951), P. 470.
- 20 S.P. Sangal: Microchemical J., 7 (1963) 331.
- 21 C.D. Harrington and A.E. Ruehle editors: Uranium Production Technology, D. Van Nostrand Co., Inc., New Jersey (1959), p. 19.
- 22 J. Kennedy: AERE C/M-369 (1958).
- 23 J. Kennedy and A.M. Deane: J. inorg. nucl. Chem. 19 (1961) 142.
- 24 C.A. Blake, D.E. Horner and J.M. Schmitt: USAEC Report, ORNL-2259 (1959).
- 25 J. Kennedy, F.A. Burford and P.G. Sommes: J. inorg. nucl. Chem. 14 (1960) 114.
- 26 M. Zagen: J. inorg. nucl. Chem. 14 (1960) 114.
- 27 H.M.N.H. Irving: Proceedings of Solvent Extraction Chemistry, Gothenburg Sweden 1966, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1967, p. 91.
- 28 H.T. Hahn and E.M. Vander Wall: J. inorg. nucl. Chem. 26 (1964) 191.

¹ The U(VI) capacity of such gels has been found to be $74.6 \pm 10\%$ mg U/g dry SDVB.

² Since the TBP amount that can be emibed by SDVB has been found to decrease with the decrease of the TBP fraction in the swelling solution, it is to be expected that the TBP content of the HDEHP-TBP-gel used in these experiments would be lower than the assumed value and consequently the uranium amount that could be extracted by the TBP would be less than 74.6 mg/g dry SDVB.

Vortragsreferate

Berner Chemische Gesellschaft

24. Januar 1979

Prof. Kurt Wüthrich (Institut für Molekularbiologie und Biophysik, Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8093 Zürich-Hönggerberg)

Dynamische räumliche Strukturen von Proteinen in Lösung

Untersuchungen von Struktur-Funktions-Beziehungen in Proteinen unterstreichen die Bedeutung der Ergänzung von röntgenographisch ermittelten Kristallstrukturen durch experimentelle Studien in Lösung. Unter den verschiedenen Methoden, die für solche Arbeiten herangezogen werden können, nimmt die hochauflösende Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) eine besondere Stellung ein, indem sie eine vielparametrische Charakterisierung von statischen und dynamischen Spektren der Lösungsstrukturen von Proteinen liefern kann [1]. NMR-Methoden können unabhängig von kristallographischen Daten zur Strukturaufklärung eingesetzt werden. Als Beispiel seien zwei kürzlich veröffentlichte Untersuchungen an Polypeptidhormonen erwähnt [2, 3]. Der folgende Text wird sich jedoch mit der kombinierten Anwendung von röntgenographischen Studien und NMR-Messungen befassen, in denen die NMR-Daten vor allem einen Vergleich der mittleren Molekülstrukturen im Kristall und in Lösung erlauben und weiter eine Ergänzung dieser statischen Strukturen durch Daten über die interne molekulare Dynamik ergeben.

Ausgangspunkt der hier zu diskutierenden Arbeit waren Studien am basischen pankreatischen Trypsin-Inhibitor (BPTI). BPTI ist ein kleines globuläres Protein, das aus einer Polypeptidkette mit 58 Aminosäureresten besteht und von dem eine verfeinerte Kristallstruktur vorliegt [4]. NMR-Studien haben gezeigt, dass die Lösungsstruktur dieses Proteins mit nur kleinen Abweichungen der im Kristall beobachteten Struktur entspricht. Die in der Kristallstruktur enthaltene Information konnte mit Hilfe von NMR-Experimenten durch quantitative Angaben über das Denaturierungsverhalten, die Austauschkinetik von im Innern des Proteins lokalisierten Amidprotonen und die interne Mobilität der aromatischen Ringe ergänzt werden.

Als Strategie für das weitere Vorgehen wurde nach Proteinkomplexen gesucht, deren kovalente Struktur sich durch lokale chemische Veränderungen von der kovalenten Struktur von BPTI unterscheidet und bei denen andererseits die räumliche BPTI-Struktur erhalten bleibt. Durch vergleichende NMR-Studien konnte für eine Gruppe von BPTI-verwandten Proteinen gezeigt werden, dass die räumliche Struktur sehr weitgehend erhalten bleibt [5-9]. Diese Gruppe von Proteinen ermöglichte es in der Folge, den Einfluss von lokalen Veränderungen der kovalenten Bindungen auf die interne Moleküldynamik in einer vorgegebenen räumlichen Proteinstruktur zu untersuchen.

Die für diese Studie verwendeten Proteine weisen unterschiedliche Denaturierungstemperaturen im Bereich zwischen 32° und > 95° auf. Die weiteren Untersuchungen zeigten, dass einerseits die Austauschgeschwindigkeit von im Innern lokalisierten Amidprotonen in diesen Proteinen mit der thermischen Stabilität der globulären Konformation korreliert ist, d.h. der Austausch ist schneller in weniger stabilen Proteinen. Andererseits ist die Mobilität der aromatischen Ringe nicht mit der thermischen Stabilität der Proteine korreliert. Kombiniert mit detaillierten Studien der Kinetik des Amidprotonen-Austausches und Messungen der Denaturierungs- und Renaturierungsgeschwindigkeit führten diese Beobachtungen zur Entwicklung einer neuen Modellbeschreibung für die Lösungskonformation von globulären Proteinen [10-13]. Die Proteinkonformation wird als ein dynamisches Ensemble von individuellen räumlichen Strukturen beschrieben, die durch interne Fluktuationen rasch ineinander übergehen. Die NMR-Daten zeigen, dass wenigstens zwei grundsätzlich verschiedene Typen von internen strukturellen Fluktua-

tionen unterschieden werden können. Dies ergibt den Hinweis, dass auch in kleinen Proteinen eine «Domänenstruktur» vorliegt, d.h. aus hydrophoben Seitenketten gebildete «Stabilitätsdomänen» wären nach diesem Strukturvorschlag primär für die Stabilität der räumlichen Proteinkonformation verantwortlich.

Die in diesem Vortrag besprochenen Arbeiten wurden durch den Schweizerischen Nationalfonds finanziell unterstützt.

Autoreferat

Referenzen

- 1 K. Wüthrich: «NMR in Biological Research: Peptides and Proteins», North Holland, Amsterdam 1976.
- 2 A. Bindi, R. H. Andreatta und K. Wüthrich: Eur. J. Biochem. 91 (1978) 201.
- 3 Ch. Bösch, A. Bindi, M. Oppliger und K. Wüthrich: Eur. J. Biochem. 91 (1978) 209.
- 4 J. Deisenhofer und W. Steigemann: Acta Crystallogr. B31 (1975) 238.
- 5 G. Wagner, K. Wüthrich und H. Tschesche: Eur. J. Biochem. 86 (1978) 67.
- 6 L. R. Brown, A. De Marco, R. Richarz, G. Wagner und K. Wüthrich: Eur. J. Biochem. 88 (1978) 87.
- 7 K. Wüthrich, G. Wagner, R. Richarz und S. J. Perkins: Biochemistry 17 (1978) 2253.
- 8 G. Wagner, K. Wüthrich und H. Tschesche: Eur. J. Biochem. 89 (1978) 367.
- 9 S. J. Perkins und K. Wüthrich: Biochim. Biophys. Acta 536 (1978) 406.
- 10 G. Wagner und K. Wüthrich: Nature 275 (1978) 247.
- 11 K. Wüthrich und G. Wagner: Trends in Biochem. Sci. 3 (1978) 227.
- 12 K. Wüthrich, G. Wagner und A. Bindi: «Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Molecular Biology» (B. Pullman, ed.) Reidel, Dordrecht, 1978, S. 201.
- 13 K. Wüthrich, G. Wagner und R. Richarz in «Protein: Structure, Function and Industrial Applications», Proc. 12th FEBS Meeting Dresden 1978 (E. Hofmann, W. Pfeil und H. Aurich, eds.) Pergamon Press, New York, 1979, p. 143.

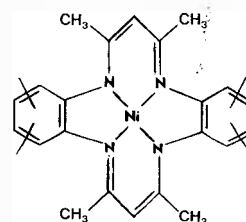
Berner Chemische Gesellschaft

7. Februar 1979

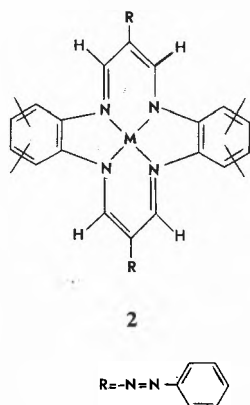
Dr. F. L'Éplattenier (Zentrale Forschungslaboratorien der CIBA-GEIGY AG, Basel)

Neuartige N-Heterocyklen und ihre Metallkomplexe

Nachdem beobachtet wurde, dass Acetylaceton und aromatische 1,2-Diamine in Anwesenheit von Ni(II)-Salzen über eine «Template»-Reaktion zu den Tetraaza-[14]-annulenen **1** umgesetzt werden können [1], wurde versucht, diese Reaktion zu verallgemeinern. Es zeigte sich, dass Malondialdehyde mit meso-ständigen Phenylazo-Substituenten sich für solche Eintopf-Reaktionen unter Bildung der tetracyclischen Metallkomplexe **2**, besonders gut eignen. Beliebige 1,2-Diamine, auch heterocycli-

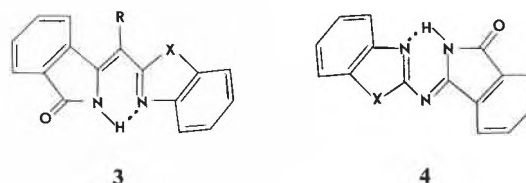


sche Diamine, und zweiwertige Übergangsmetallkationen können eingesetzt werden. Wenn $M = \text{Cu}$ oder Ni , sind die Macrocyclen **2** chemisch und photochemisch viel beständiger als die Ni(II) -Komplexe **1**. Diese Stabilitätszunahme kann zwei Ursachen haben: Erstens sind die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen und den Benzolringen, die eine planare Anordnung der Moleküle **1** verhindern, in den Komplexen **2** aufgehoben worden. Zweitens sind diese Tetraaza-annulene antiaromatische 16π -Elektronensysteme und die Einführung eines elektronanziehenden meso-ständigen Substituenten, wie eine Phenylazo-Gruppe hat einen stabilisierenden Einfluss, weil sie eine Verlagerung von Elektronendichte aus dem Ringsystem an die Chelatperipherie erlaubt.



Obwohl diese planaren Metallkomplexe **2** eine chemische Beständigkeit besitzen, die zum Teil mit derjenigen vom Cu(II) -Phthalocyanin vergleichbar ist, haben alle diese Macrocyclen den Nachteil, dass sie koordinativ ungesättigt sind, wenn man von intermolekularen Wechselwirkungen absieht. Oberhalb und unterhalb der Macrocyclusebene bestehen Möglichkeiten für die Koordination eines fünften oder sogar eines sechsten Liganden. Eine solche ungesättigte Koordination erleichtert deshalb einen Angriff von allen für einen Metallkomplex-Farbstoff schädlichen Chemikalien, wie zum Beispiel Sauerstoff und Lewis-Säuren.

Aus diesem Grunde wurden diese neuen Isoindolinon-Liganden **3** und **4**, die sich von 5,5'-disubstituierten Dipyrromethinen und entsprechendem Aza-Analogon ableiten lassen, synthetisiert, da sie aus sterischen Gründen eine planare Konfiguration um Metallkationen der ersten Übergangsreihe und Zn^{2+} verhindern sollten.



$R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CN}; X = \text{NH}, \text{NR}', \text{S}$

Die Ausgangsverbindung für die Synthese der Liganden **3** und **4** stellt das 3-Iminoisoindolinon dar, das dank seinem ausgeprägt elektrophilen Charakter mit Nucleophilen, die aus 2-Cyanomethyl-, 2-Alkyl- oder 2-Amino-benzimidazolen bzw. -benzthiazolen stammen, in hohen Ausbeuten die gewünschten Liganden liefert.

Aus magnetischen Suszeptibilitätsmessungen und Röntgenstrukturanalysen konnte gezeigt werden, dass diese sperrigen Liganden zu koordinativ gesättigten [1:2]-Komplexen mit einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre und einer aussergewöhnlich hohen chemischen Stabilität führen. Die Co(II) -Komplexe sind z. B., trotz der Anwesenheit von Stickstoffliganden, die üblicherweise die Oxydationsstufe III des Kobalts stabilisieren und sogar wegen der Ligandfeldstabilisierung die Oxydation von Kobalt(II) zum Kobalt(III) fördern, gegenüber Oxydationsmitteln und Lewis-Säuren absolut unempfindlich.

Autoreferat

Literatur

- 1 F. L'Eplattenier und A. Pugin: Ciba-Geigy AG, DOS 2.260.749 (1971).

Praxis, Technik



ACHEMA '79

Internationales Forum der chemischen Technik

von F. L. Reuther *

Die 19. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen, die ACHEMA '79, ist im Rahmen des «Europäischen Treffens für Chemische Technik» wohl die bedeutendste Veranstaltung des Jahres 1979 auf diesem Fachgebiet in Europa. Vom 17. bis 23. Juni werden in Frankfurt/M. rund 2200 Aussteller aus Prozess- und Betriebstechnik, Mess- und Regeltechnik, Labortechnik, Werkstofftechnik und anderen Fachgebieten ihre Exponate vorstellen und mit den Anwendern diskutieren.

Fast jeder dritte Aussteller kommt aus dem Ausland, und nach Grossbritannien liegt die Schweiz mit 129 Ausstellern der 677 ausländischen Firmen an zweiter Stelle. Die 105 000 m² Nettoausstellungsfläche, die in Frankfurt zur Verfügung steht, waren bereits im Frühjahr 1978 ausgebucht. Zum Vortragsprogramm des gleichzeitig stattfindenden Kongresses «Europäisches Treffen für Chemische Technik» wurden 347 Informationsvorträge und 6 Plenarvorträge in das Programm der Veranstaltung aufgenommen.

Kaum in einem anderen Industriezweig ist die Entwicklung so stark durch das Zusammenwirken von Naturwissenschaft und Technik bestimmt, wie im chemischen Apparatewesen. Auf dieser Erkenntnis beruhte im Jahre 1920 die Initiative Max Buchners, im Rahmen der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker Fachkollegen aus den verschiedenen Disziplinen der Naturwissenschaft und Technik zum gemeinsamen Erfahrungsaustausch am ausgestellten Objekt zusammenzuführen.

Solcher Erfahrungsaustausch setzte sich fort in engem Zusammenwirken zwischen Anwender und Hersteller. Die Nachkriegstechnik im chemischen Apparatebau war und ist noch gekennzeichnet von der Hilfsbereitschaft der Anwender bei der Entwicklung von Systemen und vor allem in der Erprobungsbereitschaft neuer Konstruktionen, oft unter Verzicht auf Garantiepflicht.

Der Grundsatz: «Diskussion am ausgestellten Objekt» hat sich also als richtig erwiesen, und er gilt heute noch. Was heute als Gemeinschaftsarbeit von Wissenschaft und Technik bei der 19. ACHEMA gezeigt und im Kongress diskutiert und erarbeitet wird, wurde schliesslich möglich auf der Grundlage auch internationaler Zusammenarbeit. Das Europäische Treffen ist zugleich die 215. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen und die 100. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion.

Das Europäische Treffen umfasst ausser der ACHEMA noch die Vortragsstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, die Festsitzung der VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC) sowie das internationale Kolloquium der Internationalen Vereinigung für soziale Sicherheit.

So wurde aus den ACHEMA-Tagungen, den zuerst vom Verein Deutscher Chemiker seit 1927 von der 1926 gegründeten Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V. (DECHEMA) geplanten und durchgeführten Veranstaltungen, ein Forum internationaler Zusammenarbeit aller Fachleute. Wie stark dieser Zug zur Internationalität ist, zeigt die Beteiligung von Ausstellern aus 26 Ländern und hierin wiederum der relativ hohe Anteil von Ausstellern aus der Schweiz. Dies nicht nur wegen der direkten Nachbarschaft zur Bundesrepublik Deutschland, sondern wohl ebenso aus der traditionellen Einstellung der Schweizer Industrie, deren Leistungsfähigkeit schon sehr früh die Bedürfnisse des nationalen Marktes überstieg und zu einer stärker international geprägten Unternehmensphilosophie führte.

International sind inzwischen auch die Rohstoff- und Energieprobleme geworden. Fragen des Umweltschutzes betreffen nicht nur einige Industrieländer in Europa. Die sich immer noch verändernde Welt-Wirtschafts-Situation erfordert in zunehmendem Masse Strukturanpassungen auch in der chemischen Industrie. Aus diesen wiederum ergeben sich neue

* Dr. Fritz L. Reuther, Stellvertretender Vorsitzender der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V. (DECHEMA) und Vorsitzender des ACHEMA-Ausschusses

Aufgaben für den Ingenieur in der chemischen Technik, den Apparate- oder Anlagenbauer, den Elektrotechniker und Elektroniker, den Mess- und Regeltechniker, aber auch den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker, Physiker oder Biologen. Aufgaben, die sich lösen lassen in der interdisziplinären Zusammenarbeit, so zum Beispiel auf dem Gebiet der Biotechnologie. Aufgaben aber auch, die im internationalen Erfahrungsaustausch gelöst werden müssen. So gesehen hat sich die ACHEMA seit ihrer Gründung im Jahre 1920 und besonders in den letzten drei Jahrzehnten in stets steigendem Umfang vom interdisziplinären Forum der chemischen Technik gleichzeitig zum internationalen Forum der weiteren Entwicklung dieser Technik gewandelt.

Die ETH-Zürich stellt an der ACHEMA 1979 aus

H. Laederach* und L. Steiner**

Eidg. Technische Hochschule, Zürich

An der ETH-Zürich werden den Studenten zwei verschiedene Möglichkeiten geboten, sich mit verfahrenstechnischen Problemen vertraut zu machen. Der mit dem Diplom als Chemie-Ingenieur abschliessende Lehrgang am *Technisch-Chemischen Laboratorium* (TCL) vermittelt eine vertiefte Ausbildung der Reaktionstechnik sowie der chemischen Grundlagen verfahrenstechnischer Prozesse. Im Gegensatz dazu wird beim Studium am *Institut für Verfahrens- und Kältetechnik* (IVUK) der Schwerpunkt mehr auf die Charakterisierung der physikalischen Vorgänge und konstruktiver Gestaltung verfahrenstechnischer Anlagen gelegt. Diese Ausbildungsrichtung ist der Abteilung für Maschineningenieurwesen angegliedert und wird mit dem Diplom als Maschinen-Ingenieur abgeschlossen.

Der gemeinsame Ausstellungsstand an der ACHEMA zeigt die geschilderten Ausbildungsmöglichkeiten beider Richtungen und soll auch einige Forschungsprojekte der Öffentlichkeit vorführen. Ein weiteres Ziel besteht darin, den Kontakt zu anderen Hochschulen und industriellen Forschungsgruppen aufrechtzuerhalten und zu erweitern.

Der Ausstellungsstand

Verschiedene graphische Darstellungen und Organigramme vermitteln einen umfassenden Einblick in die wesentlichen Tätigkeiten der beiden Institute auf den Gebieten der Lehre und Forschung. Anhand detaillierter Studienpläne werden die Unterschiede der sich ergänzenden Fachausbildungen erklärt. Daneben werden in Form von Posters und einiger Anlageteile aktuelle Forschungsprojekte vorgestellt und die neuesten Ergebnisse dieser Arbeiten beschrieben. Eine Diaschau gibt ausserdem einen zusätzlichen Einblick in die tägliche Tätigkeit der beiden Institute.

* Dipl.-Masch.-Ing. H. Laederach, Oberassistent und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH-Zürich, Sonneggstrasse 3, CH-8092 Zürich

** Dr. sc. techn. L. Steiner, Oberassistent und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH-Zürich, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich

Zwei an der Hochschule entwickelten Apparate werden den Besuchern der ACHEMA in Betrieb vorgeführt:

1. Der Torusbioreaktor

Der Torusbioreaktor ist ein neuartiger Gas-Flüssigkeitskontaktapparat mit definierter Fluidodynamik. Innerhalb des von einem Torus begrenzten Volumens wird der gesamte Reaktorinhalt umgewälzt. Diese sich von herkömmlichen Rührkesseln grundlegend unterscheidende Strömungscharakteristik garantiert eine weitgehende Homogenität der Kulturbrohe (keine stagnierenden Zonen, kein Wandwachstum) ohne zusätzlichen Energieaufwand. Die intensive Durchmischung und Verwirbelung des Mehrphasengemisches bringt trotz kleiner Leistungsaufnahme ($P/V < 5 \text{ W/l}$)

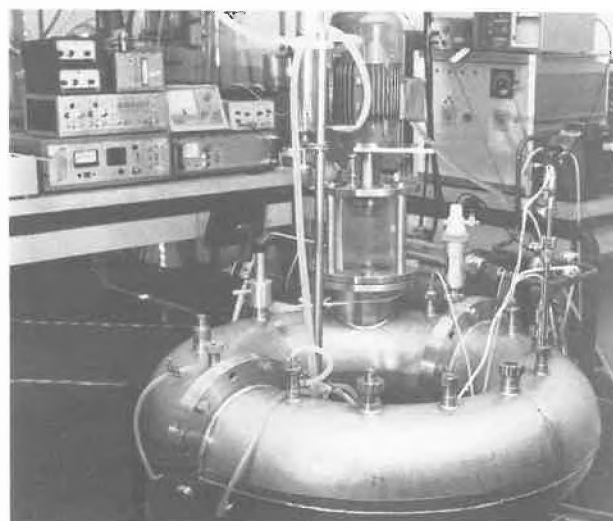
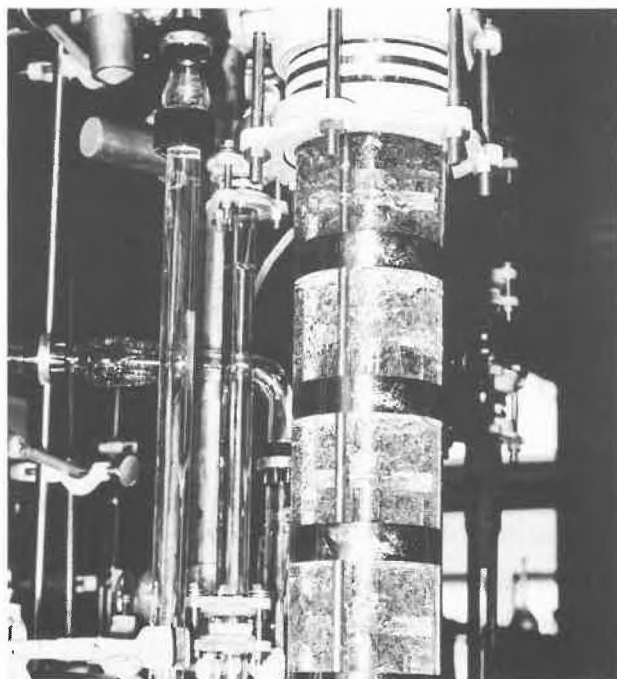


Abb. 1: Mechanisch gerührter Torusbioreaktor in halbtechnischem Massstab (Reaktionsvolumen 100 l).

grosse Phasengrenzflächen und somit auch hohe Gas-Flüssigkeit-Stoffaustauschleistungen. Bis zum heutigen Zeitpunkt wurde sowohl die an der ACHEMA ausgestellte 20-l-Laboranlage wie auch ein 100-l-Reaktor in halbtechnischem Massstab fluidodynamisch und biologisch erfolgreich getestet. Eine Pilotanlage mit 1000 l Inhalt befindet sich im Bau.



2. Die flüssig/flüssig Extraktionskolonne

Die gezeigte Apparatur ist eine Neuentwicklung der gerührten mehrstufigen Extraktionskolonne mit höherer Leistung und grösserem Arbeitsbereich im Vergleich zu herkömmlichen Kolonnen. Es wurden spezielle Einbauten entwickelt, die die Rührzellen wirksam voneinander trennen, obwohl sie eine enorm hohe freie Querschnittsfläche (über 90 %) aufweisen. Diese verstärken zudem die Koaleszenz der dispersen Phase, die anschliessend in jeder Rührzelle neu zerteilt wird. Durch diesen Vorgang wird die Stoffaustauschrate erhöht. Die Kolonne kann in einem breiten Durchflussbereich mit Phasenverhältnissen bis 1:10 arbeiten. Am Beispiel dieser Kolonne wird ausserdem ein neues Auswerteverfahren gezeigt, das eine Übertragung der tatsächlichen Stoffaustauschraten bei der Massstabvergrösserung genauer berücksichtigt als die bisherige Methode, die einzig auf den Ausgangskonzentrationen der beteiligten Phasen basiert.

Abb. 2: Gerührte Extraktionskolonne mit neuentwickelten Einbauten (Durchmesser 80 mm, Höhe 1 m).

Die Dichte gasförmiger Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser-Gemische unter Harnstoffsynthese-Bedingungen



W. Durisch *

Laboratory of Chemical Technology, Delft University of Technology



P. J. van den Berg **

The measurements can be described well using the Redlich-Kwong equation of state. A new mixing rule for the cross-coefficients a_{ij} is proposed. With this rule the measurements can be represented within the experimental accuracy. Comparisons between the measured and calculated densities of the authors and previously published density data indicate that the latter values are—with a few exceptions—probably about 10 % (relatively) too high.

1. Einleitung

Kenntnisse der Dichte gasförmiger Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser-Gemische sind erforderlich bei der Durchrechnung der Stoffbilanzen neuer Verfahren [1–3] zur Synthese des Harnstoffs aus Kohlendioxid und Ammoniak. Dichten gasförmiger $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische werden ferner benötigt zur Auslegung der bei diesen neuen Verfahren eingesetzten Kondensatoren, Turbokompressoren, Trennkolonnen usw. Wissenschaftlich sind die genannten Dichten von Interesse für die Untersuchung des $p-v-T$ -Verhaltens von Gemischen aus polaren (H_2O und NH_3) und unpolaren (CO_2) Gasen. Trotz dieser technischen und wissenschaftlichen Bedeutung gasförmiger $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische sind in der Literatur nur sehr wenig $p-v-T-x$ -Daten dieses ternären Systems zu finden [4–6]. Der Grund für die Spärlichkeit dieser Daten liegt in der experimentell schwierigen Handhabbarkeit dieser gasförmigen Gemische (Desublimation und Kondensation mit Verbindungsbildung sowie chemische Gleichgewichte in der gasförmigen Phase). Efremova [4] veröffentlichte 1962 drei kleine graphische Darstellungen des Molvolumens von CO_2/NH_3 -Gemischen bei Drück-

Abstract

The present work describes a new method for the measurement of the densities of gaseous carbon dioxide-ammonia-water mixtures using a high pressure pycnometer constructed from a high alloy stainless steel. Measurements are given in the temperature range of $160^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 200^\circ\text{C}$, in the pressure range of $70 \text{ bar} \leq p \leq 170 \text{ bar}$ and in the concentration ranges of carbon dioxide and ammonia of, respectively, 40 to 65 mole % and 35 to 55 mole %.

* Dr. Ing. W. Durisch, Research Fellow at the Delft University of Technology, Laboratory of Chemical Technology, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, the Netherlands

** Prof. drs. P. J. van den Berg, Head of the Laboratory of Chemical Technology, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, the Netherlands

ken von 100, 200 bzw. 300 atm. Diese Darstellungen enthalten Messungen bei 200, 300 und 400 °C. Obwohl die Messungen von *Efremova* beträchtlich streuen und ihr die Molvolumina von reinem NH_3 bei 400 °C gemäss ihren graphischen Darstellungen offensichtlich nicht genau bekannt waren, gelangt *Efremova* zum Schluss, dass sich CO_2/NH_3 -Gemische im Temperaturbereich $200^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 400^\circ\text{C}$ und im Druckbereich $100 \text{ atm} \leq p \leq 300 \text{ atm}$ wie ideale Mischungen realer Komponenten verhalten.

Umfassendere Angaben über die Dichte gasförmiger $\text{CO}_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ -Gemische hat einzig *Kawasumi* [5] veröffentlicht. Seine Arbeiten enthalten vier graphische Darstellungen und vier Tabellen, worin die Dichte gasförmiger $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische im Druckbereich von 50 bis 150 atm und im Temperaturbereich von 140 bis 180 °C enthalten sind. Der CO_2 -Gehalt variiert in diesen Tabellen zwischen 9 und 85 Mol-%, derjenige des NH_3 zwischen 13 und 85%. *Kawasumi* gelangte auf indirektem Wege, d. h. über Stoffbilanzen, quantitative chemische Analysen und Volumenmessungen zu den erwähnten Dichten. Der vorliegende Aufsatz, der ein weiterführender und ergänzender Beitrag zur Dissertation [7] darstellt, beschreibt nun eine direkte Methode zur Bestimmung der Dichte gasförmiger $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische. Bei dieser Methode werden die Masse und das Volumen der gasförmigen Gemische gemessen und durch Division der Masse durch das Volumen die Dichte des Gemisches ermittelt. Neben der Mitteilung von Messergebnissen behandelt dieser Aufsatz auch die Anwendbarkeit der von *Chaudron et al.* [8] modifizierten Zustandsgleichung von *Redlich und Kwong* [9]. Mit dieser Zustandsgleichung und einer neu vorgeschlagenen Kombinationsregel für die «gemischten» Wechselwirkungsparameter gelingt es, die hier mitgeteilten gemessenen Dichten gasförmiger $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische innerhalb ihrer Messgenauigkeit wiederzugeben.

2. Messmethode

Zur Messung der Dichte gasförmiger $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische diente das in Abb. 1 dargestellte am Institut für Verfahrens- und Kältetechnik der ETH in Zürich entwickelte Hochdruck-Gaspyknometer [6, 7]. Seine Funktionsweise entspricht derjenigen des bekannten Gaspyknometers zur Messung von Flüssigkeitsdichten. Das eigentliche Pyknometer besteht aus dem Druckbehälter 10, 15 und dem Ventil 8. Es befindet sich im öldichten Gehäuse 2, 16. Das Innenvolumen des Druckbehälters wurde bestimmt durch Ausgiessen mit Wasser und durch Differenzwägung mit der Analysenwaage B5C1000 von *Mettler* (Wägebereich 1 kg, Ablesbarkeit 0,0000001 kg). Das für diese Volumenbestimmung erforderliche sehr genaue spezifische Volumen des Wassers ist in [10] zu finden. Vor der Dichtemessung ist der gereinigte und getrocknete Druckbehälter zu evakuieren und in das öldichte Gehäuse einzubauen (Vermeidung

von Messfehlern). Anschliessend wird er im Ölbad auf die gewünschte genau zu messende Temperatur gebracht und bei geöffnetem Ventil 8 mit dem zu untersuchenden Gasgemisch gefüllt. Nach erfolgter genauer Messung des Gasdrucks schliesst man das Ventil 8, baut das Pyknometer wieder aus seinem Gehäuse aus und bestimmt durch Differenzwägung auf der Analysen-

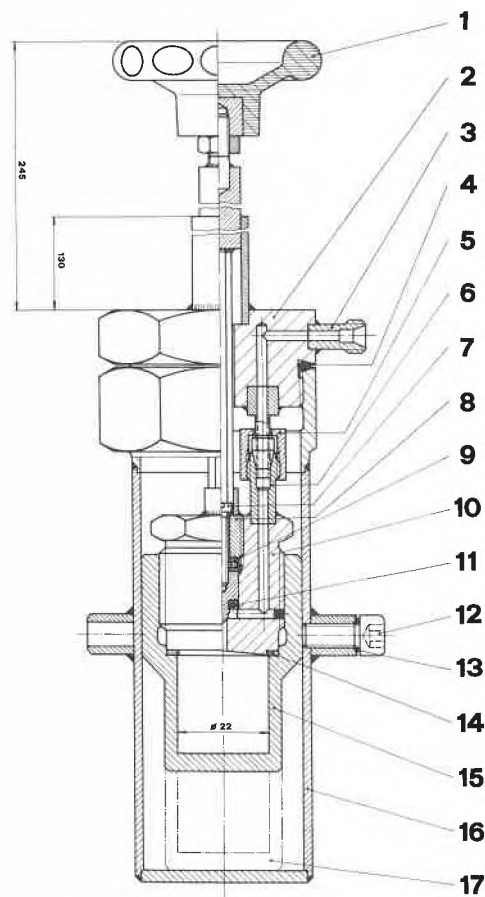


Abb. 1: Das Hochdruck-Gaspyknometer mit Gehäuse.

- 1: Handrad mit Sechskantstange zum Öffnen und Schliessen des Ventils 8
- 2: Gehäusedeckel, V4A, mit eingeschweisstem Schlüssel-Einführrohr und Verschraubungskörper 3
- 3: Verschraubungskörper, V4A
- 4: Viton-O-Ring
- 5: Überwurfmutter, V4A
- 6: Verschraubungskörper der Druckringverschraubung, V4A
- 7: Zylinderschraube, V2A
- 8: Ventilschraube, Stoff-Nr. 1.4460, geteilte Bauweise, mit versilbertem Gewinde und hart eingelötetem Innensechskant
- 9: Axiallager
- 10: Pyknometer-Schraubverschluss, Stoff-Nr. 1.4460, Gewinde versilbert
- 11: Bal-Seal-Dichtung (Teflon-Dichtungskörper mit innenliegender rostbeständiger Schraubenfeder)
- 12: Innensechskantschraube zur Fixierung des Pyknometers im Gehäuse-Unterteil 16
- 13: Viton-O-Ring
- 14: Aluminiumdichtung
- 15: Hochdruckbehälter, Stoff-Nr. 1.4460, Inhalt ca. 10 cm³
- 16: Gehäuse-Unterteil, V4A
- 17: Hochdruck-Behälter 20 cm³

waage die Massenzunahme des Pyknometers. Die Dichte des Gasgemisches ist dann gleich dem Quotienten der Massenzunahme und des Druckbehälter-Innenvolumens. Auf diese Weise gemessene Dichten von Stickstoff (bei Umgebungstemperatur und ca. 190 bar) stimmen sehr gut überein mit den über genaue thermische Zustandsgleichungen berechneten Dichten [11].

3. Messergebnisse

Die mit der im zweiten Abschnitt beschriebenen Messmethode erhaltenen Messergebnisse enthält die Tabelle 1.

Tabelle 1: Die Dichte gasförmiger $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische in Abhängigkeit der Temperatur, des Drucks und der Zusammensetzung des Gemisches.

ϑ °C	p bar	y_{CO_2}	y_{NH_3}	$\rho_{\text{gem}}^{\text{m}}$ g/cm ³	$\rho_{\text{ber}}^{\text{m}}$ g/cm ³	$\frac{\Delta \rho^{\text{m}}}{\rho_{\text{ber}}^{\text{m}}}$
160	72.5	0.632	0.367	0.0784	0.0776	1.0
160	78.8	0.628	0.365	0.0849	0.0852	-0.4
160	81.2	0.622	0.367	0.0876	0.0879	-0.3
160	83.1	0.617	0.370	0.0900	0.0900	0.0
160	85.2	0.611	0.369	0.0929	0.0924	0.5
160	86.1	0.614	0.364	0.0943	0.0938	0.5
170	91.5	0.602	0.386	0.0949	0.0958	-0.9
170	100.7	0.589	0.393	0.1069	0.1064	0.5
170	103.8	0.587	0.395	0.1101	0.1101	0.0
170	106.4	0.586	0.396	0.1137	0.1133	0.4
170	109.9	0.579	0.389	0.1179	0.1177	0.2
170	111.8	0.581	0.390	0.1204	0.1202	0.2
180	113.7	0.573	0.410	0.1157	0.1166	-0.8
180	123.0	0.568	0.419	0.1261	0.1274	-1.0
180	131.3	0.553	0.414	0.1373	0.1374	0.0
180	135.1	0.547	0.422	0.1417	0.1416	0.1
180	138.8	0.546	0.421	0.1474	0.1464	0.7
180	141.4	0.546	0.413	0.1508	0.1502	0.4
180	143.1	0.545	0.418	0.1534	0.1521	0.9
180	78.3	0.421	0.559	0.0676	0.0674	0.3
180	90.9	0.481	0.511	0.0833	0.0838	-0.6
180	101.2	0.514	0.469	0.0972	0.0975	-0.3
180	133.4	0.650	0.342	0.1470	0.1475	-0.3
190	138.8	0.547	0.434	0.1388	0.1394	-0.4
200	166.6	0.520	0.458	0.1630	0.1633	-0.2

Zur Messung der Temperatur des Gasgemisches dienten ein Pt 100-Widerstandsthermometer und ein Chromel/Alumel-Mantelthermoelement. Die maximale Messunsicherheit der Widerstandsmesseinrichtung beträgt $\pm 0.2^\circ\text{C}$, diejenige der Thermolement-Messeinrichtung $\pm 0.1^\circ\text{C}$ der IPTS-68. Die Messung des Gasdrucks erfolgte mittels einer auf dem Kompensationsprinzip beruhenden Methode, die in [7] und [12] ausführlich beschrieben ist. Die maximale Messunsicherheit dieser Methode beträgt ± 0.05 bar. Die Konzentrationen (Molanteile) der Komponenten CO_2 und NH_3 wurden auf elementar-analytischen Wege ermittelt [6, 7]. Fehlerabschätzungen ergaben einen mittleren zufälligen Fehler von ca. ± 0.002 mol/mol für die Konzentrationen y_{CO_2} und y_{NH_3} . Die mit dem Hochdruck-Gaspyknometer gemessenen Dichten weisen bei sorgfältiger Arbeitsweise einen maximalen relativen Fehler von

$\pm 0.6\%$ auf. Bei den in Tabelle 1 angegebenen gemessenen Dichten handelt es sich um Dichten gesättigter (tauender) gasförmiger $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische, die sich im stofflichen Gleichgewicht mit Harnstoffschmelzen variierender Zusammensetzung befanden. Der geringe Wassergehalt von 0 bis 4 Mol-% dieser Gasgemische ist kennzeichnend für Gemische, wie sie bei der Synthese des Harnstoffs aus Kohlendioxid und Ammoniak anfallen. Die beiden letzten Kolonnen der Tabelle 1 enthalten berechnete Dampfdichten und die relativen Abweichungen (%) der gemessenen Dichten von den berechneten Dichten. Auf die Berechnung der Dichte gasförmiger $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische geht der nächste Abschnitt ein.

4. Anwendung der Redlich-Kwong-Gleichung

Zur Beschreibung des $p-v-T$ -Verhaltens unpolarer gasförmiger Mischphasen schlugen Redlich und Kwong [9] folgende – heute nach ihnen benannte – thermische Zustandsgleichung vor:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \quad (1)$$

mit

$$a = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k a_{ij} y_i y_j \quad (2)$$

und

$$b = \sum_{i=1}^k b_i y_i \quad (3)$$

Die Parameter a_{ij} bzw. b_i berücksichtigen die Wechselwirkungskräfte zwischen Molekülpaares gleicher und ungleicher Moleküle bzw. das Eigenvolumen der einzelnen Moleküle. Redlich und Kwong berechneten die a_{ii} und b_i der reinen Stoffe i aus den zwei bekannten Bedingungsgleichungen für die im $p-v$ -Diagramm horizontale Wendetangente im kritischen Punkt. Nach Chaudron et al. [8] lässt sich das $p-v-T$ -Verhalten der reinen Stoffe genauer und in einem grösseren pT -Bereich beschreiben, wenn die Parameter a_{ii} und b_i wie folgt als Funktionen der Temperatur angenommen werden:

$$a_{ii} = R^2 T_{ci}^{2.5} (c_{0i} + c_{1i}/T_{ri} + c_{2i}/T_{ri}^2)/p_{ci} \quad (4)$$

$$b_i = RT_{ci} (d_{0i} + d_{1i} T_{ri} + d_{2i} T_{ri}^2)/p_{ci} \quad (5)$$

In den Gleichungen (4) und (5) sind die c_{ni} und d_{ni} ($n=0,1,2$) Parameter, die Chaudron et al. [8] für 25 nicht-

Tabelle 2: Die Parameter c_{ni} und d_{ni} für CO_2 , NH_3 und H_2O .

i	c_{0i}	c_{1i}	c_{2i}
1	0.17399291	0.41340917	-0.16648353
2	0.32965006	0.064122157	0.0
3	0.45850029	-0.054651111	0.017169970
i	d_{0i}	d_{1i}	d_{2i}
1	0.073153803	0.013381065	-0.0054041077
2	0.062229256	0.010443901	0.0
3	0.083795150	-0.060777913	0.053254049

polare und polare Stoffe aus experimentell ermittelten $p \cdot v \cdot T$ -Daten berechneten (Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme). Für die hier betrachteten Stoffe CO_2 , NH_3 bzw. H_2O – mit $i = 1, 2$ bzw. 3 indiziert – sind diese Parameter in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die zur Berechnung der reduzierten Temperaturen $T_{ri} = T/T_{ci}$ erforderlichen kritischen Temperaturen T_{ci} sowie die kritischen Drücke p_{ci} der Stoffe CO_2 , NH_3 und H_2O enthält die Tabelle 3 [10, 13, 14].

Tabelle 3: Die kritische Temperatur und der kritische Druck von CO_2 , NH_3 bzw. H_2O .

i	1	2	3
T_{ci}/K	304.21	405.4	647.3
p_{ci}/bar	73.825	113.33	221.2

Zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter a_{ij} , $j \neq i$ schlugen *Redlich* und *Kwong* die folgende Kombinationsregel vor:

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \quad (6)$$

Gemäss Gleichung (6) wird a_{ij} als geometrisches Mittel der a_{ii} der reinen Stoffe berechnet. Die Eigenschaften des Gemisches lassen sich also vollständig aus denen der reinen Stoffe ermitteln. Über die Gleichungen (1) bis (6) und den in Tabelle 2 und 3 enthaltenen Parametern und kritischen Daten können nun das Molvolumen v gasförmiger $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische berechnet werden in Abhängigkeit des Drucks p , der Temperatur T und der Konzentrationen y_1 und y_2 . Aus dem Molvolumen v erhält man die Dichte ρ gemäss:

$$\rho = \sum_{i=1}^k y_i M_i / v \quad (7)$$

Auf diese Weise durchgeführte Berechnungen ergaben Gasdichten, die systematisch ca. 2% (relativ) höher waren als die in Tabelle 1 angegebenen gemessenen Dichten. Eine bessere Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Dichten ergibt sich bei Anwendung der folgenden neuen Kombinationsregel:

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^m \quad (8)$$

Die Bestimmung des Exponenten m aus den in Tabelle 1 enthaltenen Messergebnissen erfolgte auf iterativem Wege und ergab $m = 0.49708$. Die über die Gleichungen (1) bis (5), (8) und (7) sowie dem Parameter $m = 0.49708$ erhaltenen Ergebnisse enthält die zweitletzte Kolonne in Tabelle 1. Die letzte Kolonne in Tabelle 1 zeigt die relativen Abweichungen (%) der gemessenen Gasdichten von den über die neue Kombinationsregel (8) berechneten Dichten. Die Abweichungen von $\pm 1\%$ sind etwas grösser als die Messunsicherheit von $\pm 0.6\%$ der pyknometrischen Methode. Dies rührt daher, dass für die Berechnung der in Tabelle 1 angegebenen Dichten ρ_{ber}^* die ebenfalls in Tabelle 1 enthaltenen mit Messfehlern behafteten Temperaturen, Drücke und Konzentrationen verwendet wurden. Eine Nachrech-

nung der von *Kawasumi* [5] angegebenen Gasdichten gemäss der hier beschriebenen Methode mit der neuen Kombinationsregel (8) und mit $m = 0.49708$ ergab, dass die von *Kawasumi* mitgeteilten Dichten – mit wenigen Ausnahmen – ca. 10% (relativ) grösser sind als die hier berechneten. Dies lässt vermuten, dass *Kawasumis* Angaben über die Dichte gasförmiger $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische wahrscheinlich einen systematischen Fehler aufweisen oder die von ihm angegebenen pTy -Daten fehlerbehaftet sind.

5. Diskussion und Schlussbemerkung

Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilte Methode zur Messung der Dichte gasförmiger $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische ermöglichte erstmals eine direkte Messung der Dichte von Gasgemischen, wie sie in Prozessen zur grosstechnischen Herstellung des Harnstoffs aus Kohlendioxid und Ammoniak anfallen. Der Anwendung dieser Methode zur Messung der Dichte anderer Gasgemische oder reiner Gase unter hohem Druck und hoher Temperatur steht nichts im Wege. Die wichtigsten Vorteile dieser Methode sind ihre Einfachheit und Zuverlässigkeit. Ein Nachteil besteht darin, dass es sich um Einzelmessungen und nicht um kontinuierliches Messen handelt. Die Genauigkeit der Messmethode kann erhöht werden durch Vergrösserung des Pyknometer-Innenvolumens.

6. Zusammenfassung

Die Verfasser berichten über eine neue Methode zur Messung der Dichte gasförmiger $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemische mittels eines Hochdruck-Gaspyknometers. Es werden Messergebnisse mitgeteilt im Temperaturbereich $160^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 200^\circ\text{C}$, im Druckbereich $70 \text{ bar} \leq p \leq 170 \text{ bar}$ und in den Konzentrationsbereichen $40 \text{ Mol-\%} \leq y_{\text{CO}_2} \leq 65 \text{ Mol-\%}$ bzw. $35 \text{ Mol-\%} \leq y_{\text{NH}_3} \leq 55 \text{ Mol-\%}$. Die gemessenen Gasdichten ($0.07 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 0.16 \text{ g/cm}^3$) lassen sich innerhalb ihrer Messgenauigkeit beschreiben mittels der thermischen Zustandsgleichung von *Redlich* und *Kwong* und einer neu vorgeschlagenen empirischen Kombinationsregel für die gemischten Wechselwirkungsparameter a_{ij} . Vergleiche mit früher veröffentlichten Dichte-Daten zeigen, dass diese wahrscheinlich systematisch ca. 10% (relativ) zu hoch sind. Die seit langem bekannte Leistungsfähigkeit der *Redlich-Kwong*-Gleichung wird durch die vorliegende Arbeit erneut bestätigt.

Formelzeichen	Einheit
ϑ	Empirische Temperatur $^\circ\text{C}$
T	Absolute thermodynamische Temperatur
p	Druck bar
y_{CO_2}, y_1	Molanteil des Kohlendioxids mol/mol
y_{NH_3}, y_2	Molanteil des Ammoniaks mol/mol
ρ_{gem}^*	gemessene Dampf-Dichte g/cm^3
ρ_{ber}^*	berechnete Dampf-Dichte g/cm^3
$\Delta \rho^*$	Differenz $\rho_{\text{gem}}^* - \rho_{\text{ber}}^*$ g/cm^3

R	Universelle Gaskonstante $R = 83.143$	bar cm ³ /(mol K)
v	Molvolumen	cm ³ /mol
b	Gemischparameter	cm ³ /mol
a	Gemischparameter	bar cm ⁶ K ^{0.5} /mol ²
b_i	Parameter des reinen Stoffes i	cm ³ /mol
a_{ii}, a_{jj}	Parameter der reinen Stoffe	bar cm ⁶ K ^{0.5} /mol ²
a_{ij}	Gemischter Parameter	bar cm ⁶ K ^{0.5} /mol ²
x, y	Konzentrationsvektoren	mol/mol
T_{ci}	Kritische Temperatur des Stoffes i	K
T_{ri}	Reduzierte Temperatur	K/K
p_{ci}	Kritischer Druck des Stoffes i	bar
c_{ni}	Parameter des reinen Stoffes i	(K/K) ⁿ
d_{ni}	Parameter des reinen Stoffes i	(K/K) ⁻ⁿ
ρ	Dichte des Gasegemisches	g/cm ³
M_1	Molmasse des CO ₂ $M_1 = 44.010$	g/mol
M_2	Molmasse des NH ₃ $M_2 = 17.031$	g/mol
M_3	Molmasse des H ₂ O $M_3 = 18.015$	g/mol
k	Anzahl Stoffe im Gemisch	
m	Exponent in Kombinationsregel	

Literaturverzeichnis

- 1 A. Buck: Verfahren zur Gewinnung von Harnstoff; Deutsche Offenlegungsschrift 2314148, 1973.
- 2 A. Buck und K. Rathgeb: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Harnstoff; Deutsche Offenlegungsschrift 2438685, 1975.
- 3 S. M. Lemkowitz: Phase and Corrosion Studies of the Ammonia-Carbon Dioxide-Water System at the Conditions of the Hot Gas Recirculation Process for the Synthesis of Urea; Diss. TH Delft 1975.
- 4 G. D. Efremova und G. G. Leont'eva: Compressibility of Ammonia-Carbon Dioxide Mixtures and Reaction Equilibrium in the Synthesis of Urea; Khim. Prom. 38 (1962) 10, 742-747.
- 5 S. Kawasumi: Equilibrium of the CO₂-NH₃-Urea-H₂O System under High Temperature and Pressure. II. Liquid-Vapour Equilibrium in the Loading Mole Ratio of 2 NH₃ to CO₂; Bull. Chem. Soc. Japan 25 (1952) 227-238.
- 6 W. Durisch und A. Buck: Zusammensetzung und Dichte der Harnstoffschmelze und der koexistierenden Gasphase, Chimia 29 (1975) 436-440.
- 7 W. Durisch: Experimentelle und thermodynamische Untersuchung des Siedegleichgewichts des Systems CO₂/NH₃/H₂O unter Harnstoffsynthese-Bedingungen, Diss. ETH Nr. 6238, Zürich 1978, 210 Seiten.
- 8 J. Chaudron, L. Asselineau und H. Renon: A new modification of the Redlich-Kwong equation of state based on the analysis of a large set of pure component data, Chem. Engng. Sci. 28 (1973) 839-846.
- 9 O. Redlich und J. N. S. Kwong: On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. Chem. Rev. 44 (1949) 233-244.
- 10 E. Schmidt: Properties of Water and Steam in SI-Units. Springer-Verlag, Berlin 1969.
- 11 W. Durisch: Berechnung der Dichte von Stickstoff. Computer-Anwendungen (1974) 44-45; herausgegeben von der Koordinationsgruppe für Datenverarbeitung (KDV), Rechenzentrum der ETH Zürich.
- 12 W. Durisch: Der Gleichgewichtsdruck des Systems CO₂/NH₃/H₂O bei Harnstoffsynthese-Bedingungen. Chimia 31 (1977) 296-301.
- 13 S. Angus, B. Armstrong und K. M. de Reuck: Carbon Dioxide, JUPAC International Thermodynamic Tables of the Fluid State, First Edition, Pergamon Press, Frankfurt 1976.
- 14 L. Haar und J. S. Gallagher: Thermodynamic Properties of Ammonia. J. Phys. Chem. Ref. Data 7 (1978) 3, 635-792.

Rektifikation und Absorption mit Sulzer-Kolonnen



W. Meier*

Gebr. Sulzer AG, Winterthur

Rektifikations- und Absorptionsprozesse zählen zu den wichtigsten Verfahren der Stofftrennung. Dazu werden in der chemischen Industrie vorwiegend Füllkörper- und Bodenkolonnen verwendet. In den letzten Jahren ist jedoch eine zunehmende Tendenz zu geordneten Füllungen (Packungen) mit geringem Druckabfall und höherer Trennleistung feststellbar. Es gibt verschiedene Gründe dafür: zunehmende Trennung thermisch instabiler Produkte, grössere Anforderungen an die

Produktreinheiten, Verminderung der Energiekosten durch Verkleinerung des Rücklaufverhältnisses. Zusätzlich gewinnt die Mehrzweckkolonne an Bedeutung. Gerade bei grösseren Anlagen erstreckt sich die Planungs- und Bauzeit, nicht zuletzt auch durch die umweltbedingten Massnahmen, über mehrere Jahre. Die Marktvoraussage wird dadurch immer schwieriger. Anlagen, die auch bei Teillastbetrieb oder – für mehrere Produkte – bei veränderten Betriebsbedingungen noch optimal gefahren werden können, sind daher in zunehmendem Masse erforderlich.

Die ersten Kolonnen mit Sulzer-Packungen wurden 1966 in Betrieb gesetzt. Heute sind weltweit über 800 Kolonnen mit Durchmessern bis zu 6 m mit Erfolg in Betrieb. Sie finden vorwiegend im unteren Vakuumbereich (1–100 mbar) Anwendung. Die neuentwickelten Packungen erweiterten den Einsatzbereich wesentlich, das heisst bis atmosphärischen Druck und darüber (Tabelle 1). Sie bieten in vielen Fällen technische Vorteile im Vergleich zu Füllkörperschüttungen und Böden. Die verschiedenen Packungen eignen sich sowohl für Rektifikations- wie Absorptions- und Desorptionsprozesse. Eine neue erfolversprechende Anwendung

* Dr. W. Meier, Gebrüder Sulzer AG, Abt. 6/62-Verfahrenstechnik, CH-8400 Winterthur

der Sulzer-Kolonnen ist die Rektifikation mit Brüdenkompression (Wärmepumpe).

Tabelle 1: Hauptsächlichster Anwendungsbereich der verschiedenen Sulzer-Kolonnenfüllungen

Kolonnenfüllung	Typ	Druckbereich (mbar)				
		1	10	100	1000	10000
Sulzer-Packung aus Metallgewebe	AX/BX					
	CY					
Sulzer-Packung aus Kunststoffgewebe	BX					
Sulzer-Mellapak	250.Y					
Sulzer-Kerapak	BX					

Die vor rund 15 Jahren entwickelte Sulzer-Packung (aus Metallgewebe) hat sich seither im Aussehen wenig geändert. Es wurden jedoch grosse Fortschritte erzielt, um die Kolonnen betriebssicherer und wirtschaftlicher zu machen und genauer zu dimensionieren. Durch die Segmentbauweise gibt es keine Einschränkung im Durchmesser. Aus Messungen an Versuchskolonnen von 0,07–1,6 m Durchmesser bestehen genaue Daten für die Auslegung industrieller Kolonnen. Die Kenntnisse über die einzelnen Vorgänge in der Packung wurden wesentlich erweitert. Die Untersuchungen über die Mischvorgänge führten zur Entwicklung eines statischen Mischers [2].

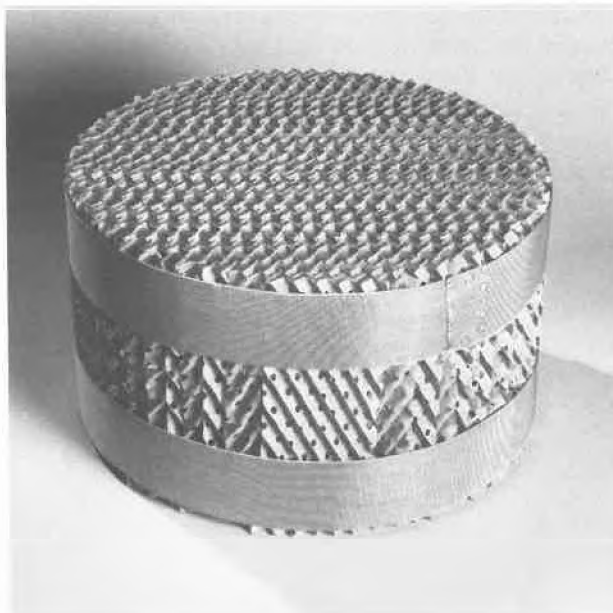


Abb. 1: Sulzer-Packung BX, Metallgewebe.

Die Sulzer-Packung aus Metallgewebe (Abb. 1) wird in drei Ausführungen hergestellt: Typen AX, BX, CY. Der Typ BX wurde bis heute am häufigsten eingesetzt (Abb. 2). Sein Vorteil liegt im unteren Vakuumbereich (1–100 mbar). Er weist eine hohe Trennstufenzahl auf (5–6 je Meter) bei niedrigem Druckabfall (0,2–0,4 mbar je Trennstufe). Der Typ CY wurde ursprünglich für

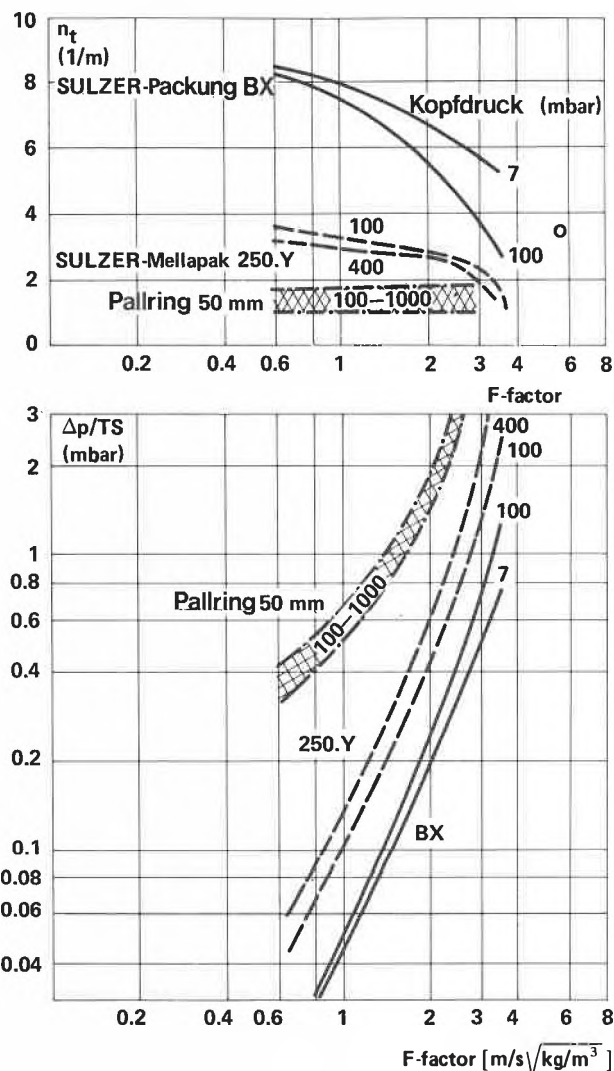


Abb. 2: Vergleich der Trenneigenschaften der Sulzer-Packung BX, Mellapak 250 Y und des Pallringes (50 × 50 mm).

die Isotopentrennung entwickelt, wo 200–400 Trennstufen erforderlich sind. Die Messungen mit organischen Testgemischen wurden auch auf diesen Typ ausgedehnt und in Kolonnen von 0,07–1 m bestimmt. Im Vergleich zum Typ BX weist diese Packung rund die doppelte Trennstufenzahl je Meter auf. Sie ist vorteilhaft bei schwierigen Trennaufgaben mit grosser Anzahl erforderlicher Trennstufen oder bei vorgegebener kleiner Bauhöhe. Die Kolonnenhöhe kann mit dieser Packung rund 1,5mal verkleinert werden. Der Druckabfall je Trennstufe ist jedoch 1,5–2,5mal höher. Sie ist weniger belastbar als die BX-Ausführung. Preislich bietet sie gegenüber dem Typ BX kaum Vorteile, ausser wenn die geringe Bauhöhe eine Rolle spielt. In Spezialfällen wird der Typ AX verwendet. Seine Oberfläche und damit auch die Trennstufenzahl je Meter ist halb so gross wie beim BX-Typ. Hauptvorteil des Typs AX ist die grosse Belastbarkeit. Sie wird deshalb vorwiegend dort eingesetzt, wo bei hoher Gasbelastung nur wenige Trennstufen erforderlich sind. Die Vorteile der Sulzer-Packung sind die hohe Trenn-

stufenzahl und der kleine Druckabfall. Die Trenneigenschaften sind nahezu unabhängig von Durchmesser, Druck und Stoffgemisch. Nachteilig ist der relativ hohe Preis je Volumen. Die Packung wird nur aus nichtrostendem Stahl hergestellt. Die geringe Drahtdicke von 0,16 mm bedingt, dass das Gewebematerial gegen das Produkt korrosionsbeständig sein muss, was in einigen Fällen nur mit teuren Spezialstählen möglich ist. Ausserdem eignet sich die Gewebepackung nicht für Produkte, die stark zur Verkrustung neigen. Wässrige Gemische benetzen nichtrostenden Stahl nicht, deshalb tritt keine Ausbreitung der Flüssigkeit durch Kapillarkräfte im Gewebe auf, und die Wirksamkeit ist geringer.

Die Sulzer-Packung bringt bei der Trennung organischer Stoffe technische Vorteile. Ihr Einsatz ist aber nur wirtschaftlich, wenn die verfahrenstechnischen Vorteile den höheren Preis aufwiegen. Dies ist der Fall bei der Vakuumrektifikation, bei Mehrzweckanlagen, bei schwierigen Trennproblemen und bei Kolonnen, bei denen die Bauhöhe beschränkt ist, sowie in andern Spezialfällen.

Die Weiterentwicklung zielte dahin, die Nachteile zu beheben und ausserdem das enge Einsatzgebiet der Sulzer-Packung aus Drahtgewebe zu erweitern, ohne wesentliche Vorteile zu verlieren. Das Ergebnis sind drei neue Packungstypen: die Sulzer-Packung aus Kunststoffgewebe, Kerapak und Mellapak.

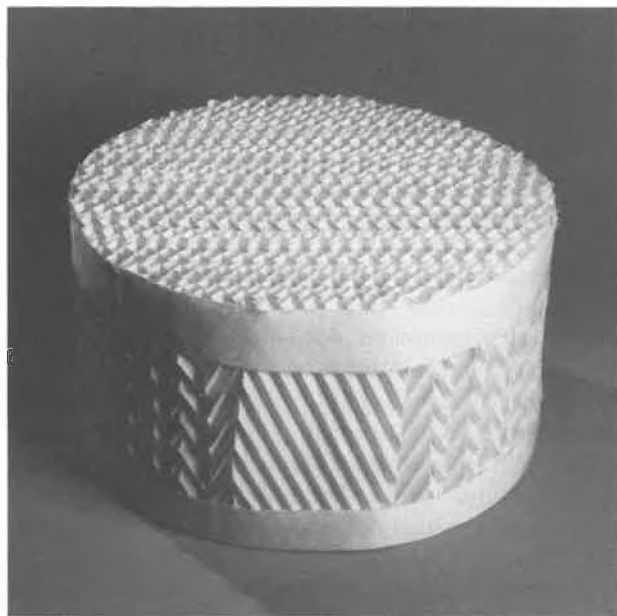


Abb. 3: Sulzer-Packung BX, Kunststoffgewebe.

Die Sulzer-Packung aus Kunststoffgewebe (Abb. 3) wird als Typ BX hergestellt. Ihre Trenneigenschaften sind nahezu gleich wie beim Typ BX aus Metallgewebe. Vorteilhaft sind die gute chemische Beständigkeit sowie die ausgezeichnete Benetzbarkeit sowohl für organische als auch wässrige Systeme. Die Temperatur für Dauerbetrieb ist auf rund 80°C beschränkt. Die Pak-

kung wird deshalb vorwiegend für Absorptionsprozesse bei Normaltemperatur wie Restgasentfernung von Abluftströmen eingesetzt.

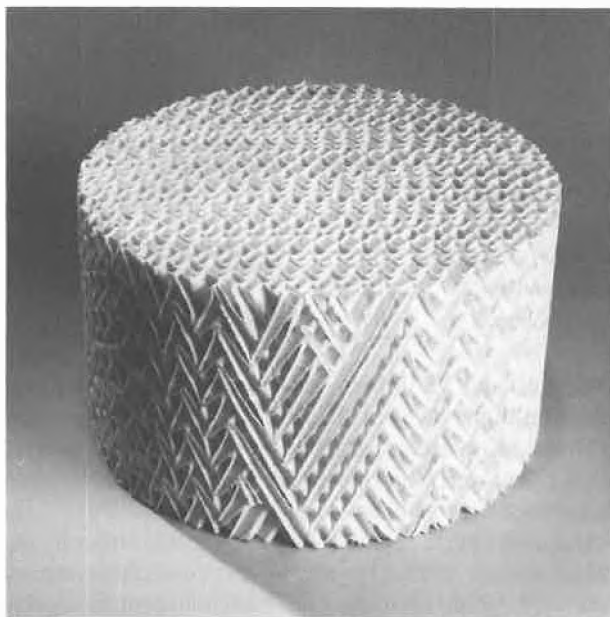


Abb. 4: Sulzer-Kerapak.

Kerapak (Abb. 4) wird aus keramischem Material hergestellt. Die Trennstufenzahl je Meter entspricht ebenfalls der Sulzer-Packung Typ BX. Der Druckabfall ist jedoch infolge der grösseren Rauigkeit und grösserer Wanddicke etwa doppelt so hoch. Der Hauptvorteil liegt in der Korrosionsbeständigkeit gegen alle organischen, auch stark korrosiven Produkte, wo sonst nur teure Spezialstähle in Frage kommen. Zusätzlich hat diese Packung eine besonders gute Benetzbarkeit auch bei wässrigen Systemen.

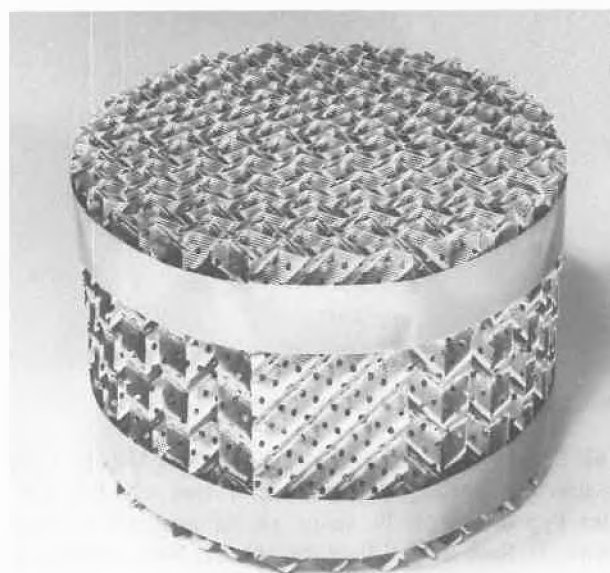


Abb. 5: Sulzer-Mellapak 250.Y.

Mellapak (Abb. 5) hat die gleiche Struktur wie die genannten Packungstypen. Sie wird jedoch aus Blech oder Kunststoffplatten hergestellt und unterscheidet sich daher wesentlich von den übrigen Packungen. Verfahrenstechnisch lässt sich diese Packung zwischen der Sulzer-Packung und den Füllkörperschüttungen einreihen (Abb. 2). Im Vergleich zu Füllkörperschüttungen oder Böden ist sie besonders vorteilhaft im mittleren Vakuumbereich und darüber. Sie eignet sich sowohl für Rektifikations- wie Gegenstrom-Absorptionsprozesse. Ihre Vorteile sind der niedrige Preis je Volumen und die geringe Verschmutzungsanfälligkeit. Eine wichtige Anwendung ist der Ersatz bestehender Füllkörper- oder Bodenkolonnen zur Leistungsverbesserung.

Rektifizierkolonnen mit Brüdenverdichtung (Wärmepumpe)

Die beträchtliche Steigerung der Energiekosten in den vergangenen Jahren und die zunehmende Verknappung konventioneller Energiemittel zwingen die chemische Industrie, Energie zu sparen. In Abb. 6 sind die wichtigsten Energieeinsparungsmöglichkeiten bei Rektifizierkolonnen im Vergleich zur konventionellen Anlage dargestellt. Beim System der gekoppelten Kolonne wird die Wärmemenge, die am Kopf der ersten Kolonne anfällt, zur Verdampfung der Flüssigkeit in der zweiten Kolonne benutzt. Der Vorteil dieses Systems liegt darin, dass konventionelle Apparate verwendet werden können und keine bewegten Teile (z. B. Kompressoren) eingesetzt werden müssen. Nachteilig ist jedoch, dass der Energieverbrauch nur umgekehrt proportional zur Anzahl Kolonnen vermindert werden kann. Praktisch werden jedoch aus verschiedenen Gründen (Temperaturbegrenzung für Kondensation oder Verdampfung, Flexibilität der Anlage) nur in Ausnahmefällen mehr als zwei Kolonnen gekoppelt. Dadurch lassen sich bis 50% Energie einsparen.

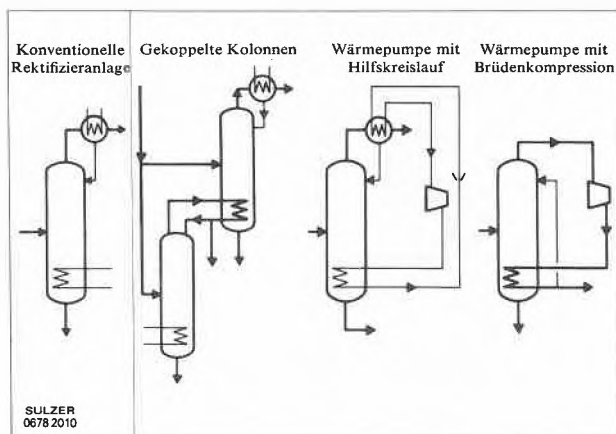


Abb. 6: Verschiedene Möglichkeiten der Energieeinsparung bei Rektifizierkolonnen im Vergleich zur konventionellen Anlage.

Bei der Wärmepumpe mit Hilfskreislauf wird die

Wärmemenge, die am Kopf anfällt, an ein Hilfsmedium abgegeben, das im Kompressor verdichtet und im Kolonnensumpf kondensiert wird. Der Vorteil liegt in der Kopplung zweier bekannter Systeme. Jedoch ist es in vielen Fällen schwierig, das passende Hilfsmedium zu finden. Ausserdem muss das Hilfsmedium relativ hoch komprimiert werden (höhere Antriebsleistung des Kompressors). Die Wärmepumpe mit Brüdenkompression vermeidet diesen Nachteil, indem die am Kopf anfallende Wärmemenge durch direktes Verdichten in den Sumpf der Kolonne geleitet und dort durch Kondensation abgeführt wird. Wichtig ist vor allem, dass die Kompressionsenergie klein gehalten werden kann. Dazu sind Kolonnen mit geringem Druckabfall je Trennstufe erforderlich, was bei der Sulzer-Kolonne zutrifft.

Häufig stehen chemische Betriebe dem Einsatz von Wärmepumpen skeptisch gegenüber. Aus diesem Grunde wurde das Prinzip der direkten Brüdenkompression im verfahrenstechnischen Labor von Sulzer eingehend untersucht. Die Pilotanlage wurde schon früher beschrieben [3]. Die Kolonne weist eine Höhe von 12 m auf und ist mit einem Turbogebälse ausgerüstet (Abb. 7). Seit Sommer 1977 ist die Pilotanlage in Betrieb. Seither wurden zahlreiche Versuche unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Dazu gehörten die experimentellen Untersuchungen über das Regelverhalten, den Anfahrvorgang und das Teillastverhalten sowie die Eignung des Gebläses (z. B. Dichtungen, Lager, Einfluss von Leckagen des Sperrgases). Um auf einfache Weise die verschiedenen Möglichkeiten der Regelung untersuchen zu können, wurde mit einer freiprogrammierbaren Steuerung gearbeitet. Das inzwischen erreichte Ziel war, eine automatische Regelung der Anlage zu finden, und zwar unabhängig von der Drehzahl des Gebläses und der Brüdenmenge. Die Ergebnisse bestätigen, dass keine besonderen Schwierigkeiten auftreten und die Rektifizieranlage mit Wärmepumpe einfach und betriebssicher zu regeln ist.

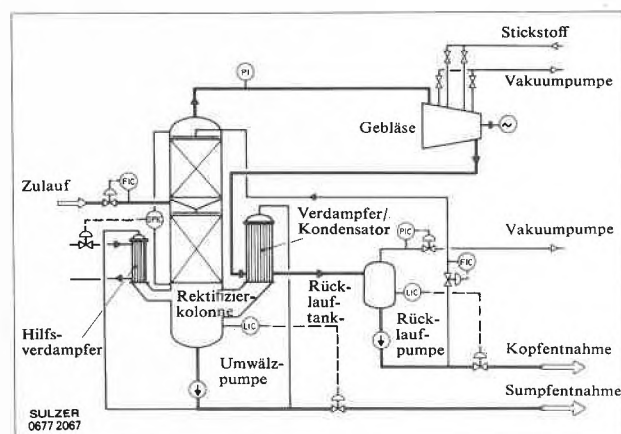


Abb. 7: Schema der Sulzer-Rektifizierpilotanlage mit Brüdenkompression (Wärmepumpe). Kolonnendurchmesser 0,25 m, Kolonnenhöhe 12 m.

Ausserdem konnte die theoretisch berechnete Energie-

einsparung um den Faktor 5, also Verringerung des Energieverbrauchs um 80 %, bestätigt werden.

Literatur

1 W. Meier: Sulzer-Kolonnen für Rektifikation und Absorp-

tion. Technische Rundschau Sulzer, 61 (1979) 2, 49.

2 W. Tauscher: Das breite Anwendungsspektrum des statischen Mischers. Die Chemische Produktion, (1977) 10, 10.

3 R. Danziger und W. Meier: Ergebnisse der Pilotrektifizierungsanlage mit Brüdenverdichtung (Vakuumrektifikation). Chemische Rundschau, 31 (1978) 29.

Konzentrationsmessung und Regelung mit On-Line Analysenautomaten



M. Jola *
Polymetron AG,
Hombrechtikon

1. Einleitung

Die vollautomatische Regelung von physikalischen Grössen, wie z. B. Druck, Temperatur, Durchfluss usw. bei chemischen Prozessen gehört seit Jahrzehnten zum Stand der Technik. Die Regelung dieser Grössen ist eine fundamentale Voraussetzung zur gefahrlosen Durchführung der Prozesse als auch zur Sicherstellung der Produktequalität. Sie genügen jedoch nicht für die Gewährleistung einer konstanten Produktequalität. Es ist deshalb notwendig, in bestimmten Zeitabständen eine Probe zu nehmen und entsprechend analytisch zu untersuchen. Wenn wir den Weg einer solchen Probe verfolgen, so können wir feststellen, dass zwischen Probenahme und Anweisung an das Betriebspersonal zum Eingriff in den Prozess eine entsprechend lange Zeit vergeht. Während dieser Zeit wird der Produktausstoss nicht den geforderten Spezifikationen entsprechen und das Produkt mangelhaft sein. Dieses Problem kann teilweise durch eine Erhöhung der

Analysenfrequenz umgangen werden. Dadurch ergibt sich eine stärkere Belastung des Betriebslabors, das sich ja auch noch mit anderen Arbeiten zu befassen hat. Die Entwicklung von sogenannten Laboranalysenautomaten war deshalb naheliegend. Die Probenahme sowie die Probenaufbereitung wie z. B. Kühlen, Entgasen, Filtrieren usw. erfolgten jedoch immer noch manuell. Das Bestreben der Prozessindustrie ist deshalb gross, die Qualitätskontrolle möglichst nahe an den Prozess zu verlegen und auch die Probenahme zu automatisieren. Die Analyse muss dazu entsprechend vereinfacht werden, damit sie vom Betriebsarbeiter zuverlässig durchgeführt werden kann. Die entsprechenden Analysenwerte müssen aber immer noch abgelesen und interpretiert werden. Im erforderlichen Falle wird dann in den Prozess eingegriffen. Die Gefahr einer Fehlablesung oder Fehlmanipulation ist dabei relativ gross. Es ist nun naheliegend, auch diesen letzten Schritt zu automatisieren. Damit ist der gesamte Regelkreis: Probenahme – Probenaufbereitung – Analyse – Verstellen der Sollwerte – Reaktionszeit des Prozesses – der für die Produktequalität massgebend ist, geschlossen. Im folgenden wird nun auf die automatische Konzentrationsmessung und Regelung etwas näher eingegangen. Die Ausführungen beschränken sich vor allem auf physikalisch-chemische/elektrochemische Verfahren.

Dem Prozess-Ingenieur soll damit ein Überblick über die Heute einsetzbaren On-Line Prozessanalysatoren gegeben werden.

2. Die Concentromat® On-Line Analysenautomaten

Eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz der Analysenautomaten ist die Verfügbarkeit von automationsgerechten Analysenmethoden. Die automationsgerech-

* M. Jola, Chem. Ing. (Grad.), Leiter der Abteilung Technik, Polymetron AG, CH-8634 Hombrechtikon

Tabelle 1: Übersicht über die automationsgerechten Analysenmethoden

Messmethode	Prinzip	Konzentrationsfunktion	Selektivität	Bemerkungen
Thermometrie [1]	Messung der Temperaturänderung durch die Reaktionswärme einer Reaktion $A + B \rightarrow C$ Messzelle adiabatisch. B im Überschuss. Kompensation der Proben- und Reagenztemperatur notwendig.	$\Delta T \sim k \frac{\Delta H_R \cdot V_p \cdot C_A}{(V_p + V_R) \cdot C_p}$	Durch die Wahl des Reagenzes B kann die Selektivität in engen Grenzen bestimmt werden, z. B. die Bestimmung von starken Säuren neben Metallionen mit Natriumcitrat. Messbereich 1–10 mol/L	Methode besonders geeignet für stark exotherme und endotherme Reaktionen, z. B. – Neutralisationsreaktionen – Redoxreaktionen – Komplexbildungen

Messmethode	Prinzip	Konzentrationsfunktion	Selektivität	Bemerkungen
Direktpotentiometrie [2]	Messung des Potentials einer aus Mess- und Bezugselektrode bestehenden Messkette.	$E = E_0^{\pm}$ $\frac{RT}{nF} \ln(a_i^{\pm} + K_{ij} a_j^{\pm})$	Durch Entwicklung ionensensitiver Messelektroden meist spezifisch für zahlreiche Anionen und Kationen. Probenvorbereitung- und Konditionierung ist meistens notwendig zur Eliminierung des Einflusses von $K_{ij} a_j^{\pm}$. Messbereich $\sim 10^{-5}$ – 10^{-1} mol/L	Methode besonders geeignet für F^- , Cl^- , CN^- , S^{2-} , Na^+ . Temperaturkompensation durch richtige Anpassung des Isothermenschnittpunktes (2).
Potentiometrische Titration [3]	Ermitteln des Äquivalenzpunktes mittels einer elektrochemischen Messkette. Verknüpfung zur Konzentration abhängig von der angewendeten Methodik. Siehe dazu 2.1–2.3	$E = f(V_T)$	Spezifität kann durch Wahl des Titrationsmittels und des Äquivalenzpunktes erreicht werden. Messbereich $\sim 10^{-4}$ – 1 mol/L	Als Messketten werden eingesetzt: – pH/Redoxelektroden – polarisierte Elektroden (Voltametrie) – ionensensitive Elektroden
Photometrie [4]	Messung der photometrischen Extinktion A , meist bei der Wellenlänge λ des Absorptionsmaximums. Anwendung des Zweistrahl-Kompensationsprinzips ergibt Driftfreiheit und sehr geringen Einfluss von Fremdlicht und Küvettenverschmutzung.	$A = \varepsilon \cdot C \cdot d$ Bei komplizierten Gleichgewichten tritt manchmal eine nicht-lineare Abhängigkeit von C auf. In diesem Falle wird am sogenannten isosbestischen Punkt gemessen.	Durch die Wahl der Wellenlänge 2 lässt sich die Methode oft spezifisch gestalten. Bei Gemischen hilft oft die Anwendung des dichroitischen Photometers. Messbereich 10^{-5} – 1 mol/L	Bei Verbindungen mit Eigenabsorption lässt sich die Methode bei höheren Konzentrationen direkt einsetzen, sonst Probenaufbereitung und Verwendung von Hilfsreaktionen, die zu im UV/VIS absorbierenden Verbindungen führen.
Amperometrie [5]	Messung des Diffusionsstromes I im Bereich der Grenzstromdichte einer Reduktion- oder Oxidation. Anwendung des Dreielektrodenprinzips führt zur konzentrationsrichtigen Messung.	$I_D \sim n \cdot F \cdot \frac{D}{\delta} \cdot C_A$ bei $U = \text{konstant}$	Durch die Wahl des Potentials an der Arbeitselektrode lässt sich eine gewisse Selektivität erreichen. Probekonditionierung oft erforderlich. Messbereich 10^{-4} – 1 mol/L	Methode eignet sich nur für reversible Systeme z.B. Cl_2/Cl^- , Fe^{III}/Fe^{II} , N_2H_4 , O_2 .
Leitfähigkeit [6]	Messung der Leitfähigkeit von Lösungen starker und schwacher Elektrolyte. Anwendung des Multielektrodenprinzips ergibt sehr geringe Messwertverfälschung durch Elektrodenverschmutzung.	$\kappa = f(C_A)$ Konzentrationsfunktion nur in einfachen Systemen und niedrigen Konzentrationen linear. Meistens ergibt sich eine nichtlineare Konzentrationsabhängigkeit.	Methode ist sehr unspezifisch, da alle Ionen zur Leitfähigkeit beitragen. Besonders H^+ und OH^- Ionen beeinflussen die Leitfähigkeit sehr stark. Messbereich 10^{-6} – 1 S/cm	Besonders geeignet zur Überwachung der Gesamtsalzzlast z.B. bei Ionenaustauschanlagen, Spülwässern usw.
Redoxpotential [7]	Messung des Redoxpotentials einer aus Redox- und Bezugselektrode bestehenden Messkette.	$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(OX)}{(RED)}$	Selektivität nicht vorhanden. Redoxpotential zudem sehr oft pH-abhängig.	Messkettenpotential vom Verhältnis des oxidierten und reduzierten Anteils abhängig. Dieses kann für gewisse Applikationen durchaus wichtig sein. Die Konzentration einer Verbindung lässt sich damit jedoch nicht messen.

Messmethode	Prinzip	Konzentrationsfunktion	Selektivität	Bemerkungen
pH-Messung [7]	Messung des pH-Wertes einer aus Glas- und Bezugselektrode bestehenden Messkette.	$pH = -\log a_H + f(E)$	Selektivität sehr gross. Die Glaselektrode kann als eine der ersten ionenselektiven Elektroden bezeichnet werden. Anwendbar im Konzentrationsbereich von $H^+ = 10^{-13}$ – 10^{-1} . Über die Beziehung $K_w = (OH^-)(H^+) = 10^{-14}$ auch OH^- messbar. Bei pH 12.5 meist Na^+ -Fehler von zunehmendem Einfluss.	pH-Wert kann nur bei starken Säuren und Laugen in reinen Lösungen zur Konzentrationsmessung benutzt werden. Bei Gemischen von Säuren und Laugen keine Konzentrationsmessung durch pH-Messung möglich. In sehr vielen Prozessen ist aber der pH-Wert und weniger die Säuren- oder Basenkonzentration von entscheidender Bedeutung.

Zeichenerklärung

ΔT : Temperaturdifferenz ($^{\circ}C$)

k : Konstante

ΔH_R : Reaktionswärme (J/mol)

C_A : Probenkonzentration (mol/l)

C_p : Spezifische Wärme (J/mol $^{\circ}C$)

V_p : Probenvolumina (l bzw. 1/h)

V_R : Reagenzvolumina (l bzw. 1/h)

E : Elektrodenpotential (V)

E_0 : Standardpotential (V)

$a_i^{\pm}$: Ionenaktivität i (mol/l)

$a_j^{\pm}$: Ionenaktivität j (mol/l)

K_{ij} : Selektivitätskonstante

R : allgemeine Gaskonstante (J/grad mol)

T : Temperatur ($^{\circ}C$)

F : Faraday-Konstante (As/mol)

n : Wertigkeit Ion bzw. Anzahl ausgetauschter Elektronen

V_T : Volumen Titrationmittel

A : Extinktion

ϵ : molarer Extinktionskoeffizient (L/mol $\cdot$ cm)

d : Küvettenstärke (cm)

I_D : Diffusionsstrom (A)

D : Diffusionskoeffizient (cm^2/s)

δ : Grenzschichtdicke (cm)

U : Potential Arbeitselektrode (V)

κ : Spez. Leitfähigkeit (S/cm)

ten Analysenmethoden stellen dabei einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Konzentration einer bestimmten Substanz und einem elektrischen Signal her. Tabelle 1 zeigt, dass dieses Signal nur in den selteneren Fällen zur Konzentration direkt proportional ist. Es treten vielfach auch nichtlineare Abhängigkeiten auf. Teilweise müssen gar Hilfsgrößen gewählt werden, welche erst ihrerseits die Verknüpfung zur Konzentration herstellen. Die Grundlagen für den analytischen Teil der Anlage zur Konzentrationsregelung können deshalb meistens nur mit einem beträchtlichen Aufwand erstellt werden. Steht jedoch einmal ein konzentrationsabhängiges Signal zur Verfügung, ist alles weitere mehr oder weniger eine Frage der Routine. Die in Tabelle 1 aufgeführten Methoden werden nun seit längerer Zeit in den Concentromat®-Analysatoren zur Konzentrationsmessung und -regelung wie folgt eingesetzt:

Tabelle 2: Concentromat®-Analysenautomaten

Analysenautomat	Messmethode	Bemerkung
Concentrostat®	– potentiometrische Sollwert Titration	kontinuierlich
Concentromat® ACC	– potentiometrische Titration	kontinuierlich
Condimat®	– Direktpotentiometrie – Thermometrie – Amperometrie – Photometrie	kontinuierlich
Titrimat®	– potentiometrische Titration	diskontinuierlich

In allen Fällen ergibt sich der gleiche Verfahrensablauf wie bei einer manuellen Analyse:

- Probenahme
- Probenaufbereitung
- Analyse der Probe/Indikation des Endpunktes der Titration
- Signalausgabe
- Signalverarbeitung

Die Probenahme erfolgt meistens über einen Proben-vorkreis oder By-Pass-Strom des Prozesses. Die Hauptaufgabe der Probenaufbereitung ist es durch Filtration, Entlüften, Kühlen usw. für eine definierte Probe zu sorgen und zugleich Störungen im Automaten durch Feststoffablagerung und Gaspolster zu vermeiden. Die Analyse, Signalausgabe- und Verarbeitung wird nun vom Automaten wahrgenommen. Bei allen On-Line Analysenautomaten kommt es dabei auf eine definierte Proben- und Reagenzdosierung an. Die Genauigkeit der Analyse ist im wesentlichen durch die Genauigkeit der Proben- und Reagenzdosierung bestimmt. Die Praxis hat gezeigt, dass diesen Anforderungen nur eine sehr präzise Mehrkanal-Peristaltikpumpe gerecht wird (Abb. 9).

2.1 Der Concentrostat®

Beim Concentrostaten® wird das Prinzip der sogenannten Sollwerttitration angewendet. (Abb. 1). Eine abgemessene Probe V_p wird mit einem abgemessenen Reagenz V_R gemischt, vorzugsweise im Verhältnis 1:1 (Abb. 1a). Je nach Art der Titration wird nun das

resultierende Potential mittels einer Messkette gemessen. Die Reagenzkonzentration C_R ist in der Weise angesetzt, dass bei richtiger Konzentration C_p der Messwert dem Äquivalenzpunkt einer vollständigen Titration entspricht. Ist nun aber die Konzentration höher als die Sollkonzentration, so wird der Messwert unterhalb des Äquivalenzpunktes sein. Wir haben in der Mischung einen Überschuss an Probe (Abb. 1b).

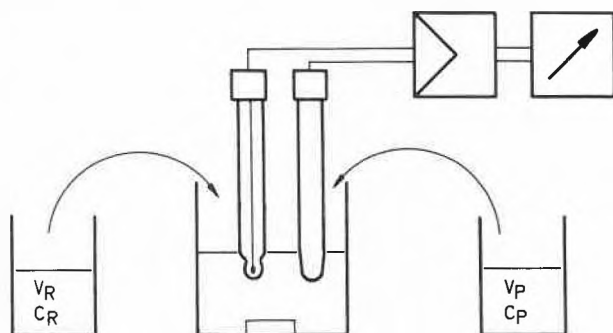


Abb. 1a: Prinzip der Sollwert-Titration.

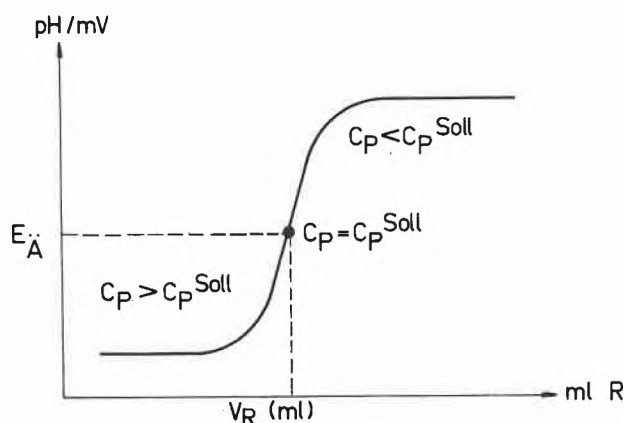


Abb. 1b: Prinzip der Sollwert-Titration.

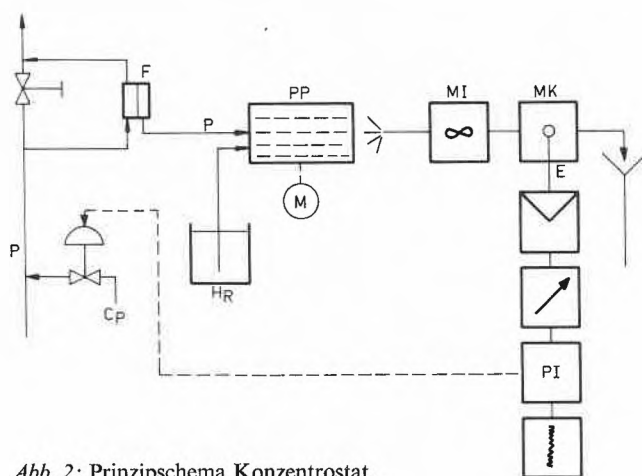


Abb. 2: Prinzipschema Konzentrostat.

Ist die Probenkonzentration unter der Sollkonzentration, so wird der Messwert oberhalb des Äquivalenzpunktes sein. Wir haben in der Mischung einen Überschuss an Reagenz. Mit dieser Methode kann also ohne vollständige Titration eine Konzentration überprüft werden. Sie eignet sich deshalb sehr gut für eine kon-

tinuierliche Konzentrationsüberwachung- und Regelung.

Beim Concentrostaten wird dieses Prinzip auf eine kontinuierliche Arbeitsweise übertragen (Abb. 2).

Ein Probenstrom $\dot{V}_p$ wird kontinuierlich mit einem Reagenz $\dot{V}_R$ gemischt und der resultierende Messwert mit einer Messkette MK gemessen.

Die Probe wird durch eine geeignete Methode dem Prozessstrom stetig entnommen und einem Filter F zugeführt. Der Probenüberschuss gelangt wieder zurück in den Prozess. Die filtrierte Probe wird nun in konstanter Menge $\dot{V}$ durch die Peristaltikpumpe PP in den Mischer MI gefördert. Die gleiche Pumpe fördert auch das Reagenz in konstanter Menge $\dot{V}_R$. Der resultierende Messwert wird in der Messzelle mittels der Messkette MK gemessen, verstärkt und einem Anzeiger zugeführt. Entsprechend den bisherigen Ausführungen lässt nun die Anzeige die folgenden Aussagen zu:

$C_p = C_p^{\text{soll}}$: Messwert = Äquivalenzpunkt

$C_p < C_p^{\text{soll}}$: Messwert > Äquivalenzpunkt

$C_p > C_p^{\text{soll}}$: Messwert < Äquivalenzpunkt

Diese Messwertaussage kann nun für eine Regelung der Konzentration C_p benutzt werden.

Das Messsignal wird dazu einem entsprechenden Regler (P oder PI) zugeführt. Dieser steuert dann ein Dosierorgan, das den Stoff P dosiert. Der Sollwert für den Regler ist der Äquivalenzpunkt der Titration. Der Konzentrostat eignet sich besonders dann zur Prozesskontrolle, wenn die Sollkonzentration C_p^{soll} über lange Zeit konstant ist. Muss sie aus prozesstechnischen Gründen geändert werden, so muss natürlich auch die Reagenzkonzentration C_R neu angepasst werden, da im Äquivalenzpunkt die Beziehung gilt:

$$\frac{C_p \cdot \dot{V}_p}{EG_p} = \frac{C_R \cdot \dot{V}_R}{EG_R}$$

C_p : Probenkonzentration (g/L)
 C_R : Reagenzkonzentration (g/L)
 $\dot{V}_p$: Probenstrom (L/h)
 $\dot{V}_R$: Reagenzstrom (L/h)
 EG_p : Äquivalentgewicht Probe
 EG_R : Äquivalentgewicht Reagenz

Als Messketten für die Potentialmessung werden je nach Applikation die in Tabelle 1 aufgeführten Messelektroden eingesetzt.

An dieser Stelle sei noch auf eine spezielle Abwandlung des Konzentrostaten hingewiesen. Titriert man eine starke Säure mit einer starken Base, so erhält man einen Titrationsprung. Titriert man nun eine mehrwertige Säure, z.B. H_3PO_4 , so erhält man zwei deutlich ausgeprägte Sprünge und einen dritten schwachen Sprung (Abb. 3a und b).

Titriert man eine sogenannte Polysäure, also eine Säure mit mehr als 3 dissoziierbaren Wasserstoffionen, so erhält man im Extremfall eine gerade Titrationskurve. Ein ähnliches Bild erhält man auch bei einer Titration eines Säuregemisches, deren Dissoziationskonstanten nahe zusammenliegen, beginnend von starken Säuren bis hin zu den schwachen Säuren (Abb. 3c).

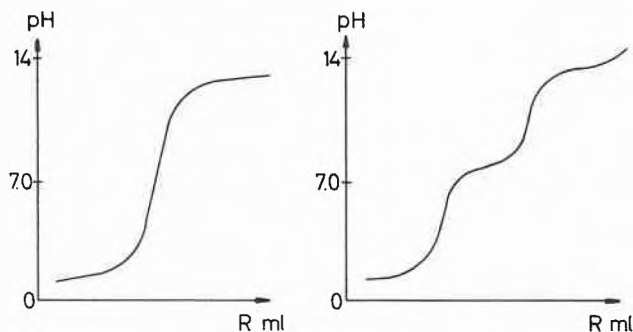


Abb. 3a: Titrationskurve einer starken Säure mit einer starken Base.

Abb. 3b: Titrationskurve von H_3PO_4 mit NaOH .

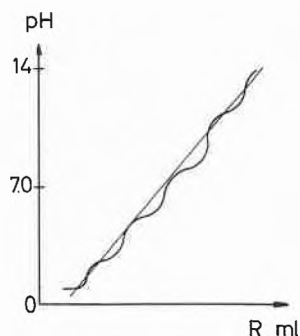


Abb. 3c: Titrationskurve eines Säuregemisches mit unterschiedlichen Säurestärken.

Ein solches Gemisch besteht z. B. aus Phosphorsäure, Zitronensäure, Malonsäure, Essigsäure und Borsäure. Mit diesem Gemisch lässt sich nun mit Hilfe des Konzentrostaten sehr einfach die Basenkonzentration in einer Prozesslösung bestimmen. Je nach der Konzentration resultiert ein entsprechender pH -Wert. Säuren lassen sich auf die gleiche Art und Weise bestimmen wenn ein entsprechendes Basengemisch verwendet wird [9].

2.2 Der Concentromat® ACC

Wir haben gesehen, dass beim Konzentrostaten bei geänderter Sollkonzentration C_p^{sol} auch die Reagenzkonzentration CR neu angesetzt werden muss. Dies ist nun beim kontinuierlichen Titrator ACC nicht mehr notwendig. Die Probe wird wiederum durch eine geeignete Methode dem Prozessstrom stetig entnommen und einem Filter F zugeführt (Abb. 4).

Der Probenüberschuss gelangt wieder zurück in den Prozess. Die filtrierte Probe wird nun in konstanter Menge $\dot{V}_p$ durch die Peristaltikpumpe PP in den Mischer MI gefördert. Das Reagenz bzw. Titrationsmittel wird über eine in der Drehzahl variable Pumpe PR zugeetzt. Das Reaktionsgemisch gelangt in die Messzelle, wo der resultierende Messwert mittels der Messkette MK gemessen wird. Das Messsignal gelangt über einen Verstärker und Anzeiger zu einem PI -Regler. In Abhängigkeit von dem die Titration indizierenden Signal E der Messkette MK sorgt der Regler PI durch die Dreh-

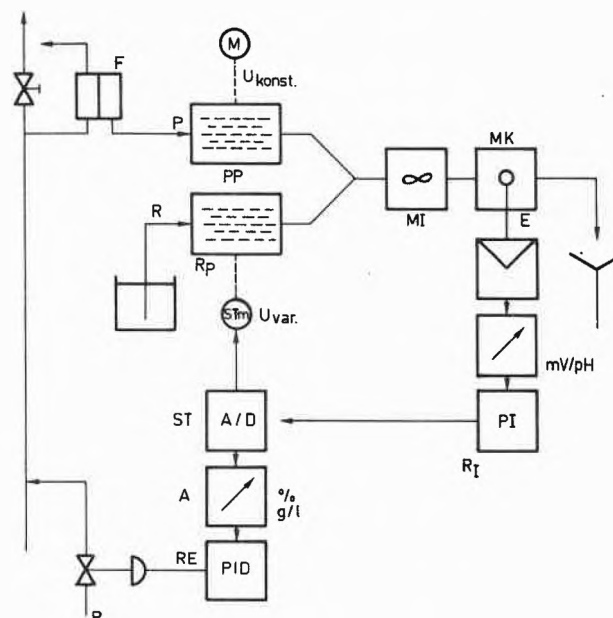


Abb. 4: Prinzipschema des kontinuierlichen Titrators ACC.

zahlregelung des Schrittmotors Stm dafür, dass die Titration stets auf den vorgewählten Endpunkt erfolgt. Der Sollwert für den sogenannten internen Regler PI ist also der Äquivalenzpunkt der Titration. Die von der Steuerelektronik ST abgegebene Frequenz ist proportional zur Konzentration. Diese wird durch A angezeigt und kann als Ist-Wert einem äusseren Regelkreis RE zugeführt werden. Die Sollkonzentration C_p^{sol} kann nun an diesem Regler als Sollwert im Bereich von etwa 15–85% eingestellt werden. Je nach Reagenzkonzentration entspricht der Messbereich z. B. 0–5 g/l, 0–10 g/l, etc.

2.3 Der Titrimat®

Mit dem ACC kann jeweils nur ein Stoff bestimmt werden. Häufig sollen aber in einer Prozesslösung mehrere Komponenten stetig analysiert werden. Dazu eignet sich der Titrimat. Er arbeitet diskontinuierlich, ist aber vollständig automatisiert. Da er auch für sehr hohe

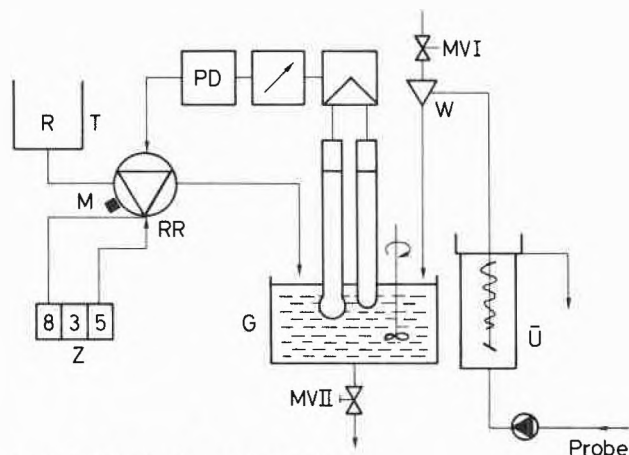


Abb. 5: Prinzipschema des Titrimaten.

Konzentrationen Verwendung findet, muss vor der Titration eine definierte Probenverdünnung vorgenommen werden. Die diskontinuierliche Titration hat von der Seite der Analytik her den Vorteil, dass auch relativ langsam ablaufende Titrationsreaktionen oder Elektrodengleichgewichte ausgenutzt werden können. Regeltechnisch ergibt sich andererseits der Nachteil einer relativ grossen Totzeit.

Die Probe wird durch den Wasserstrahlinjektor W durch periodisches Ansteuern des Magnetventils MV I aus dem Überlaufgefäss Ü angesaugt. Während dieser Zeit wird der durch die Pumpe P gebildete Probenkreislauf gestoppt. Der Injektor W fördert zusätzlich Verdünnungswasser in das Titriergefäss G. Dann beginnt die Titration durch Zugabe des Titrationsmittels R durch eine ventillose Rotationspumpe D. Ein Reed-relais RR spricht über den Permanentmagneten M auf eine jede Umdrehung von D an, womit eine digitale Volumenanzeige bis zum Erreichen des vorgewählten Endpunktes erreicht wird.

Das Resultat wird ausgedrückt oder einem Prozessrechner zugeführt und für Mengenbilanzen, Steuerungen oder Regelung ausgewertet.

Es ist nun gut bekannt, dass praktisch alle Titrationskurven nichtlinear sind. Je nach dem Punkt auf der Titrationskurve ändert sich die Verstärkung (Abb. 6).

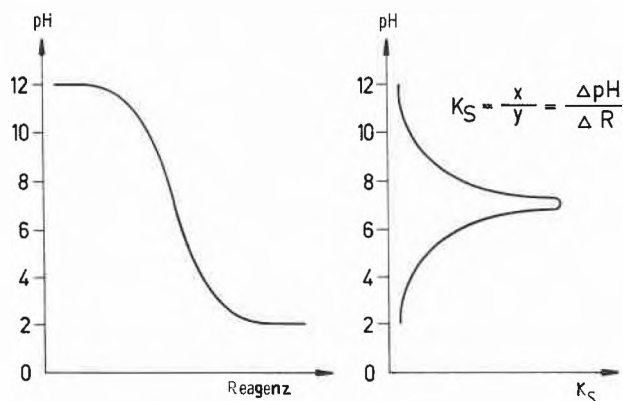


Abb. 6: Nichtlinearität einer Neutralisations-Titration.

Von der Regelungstechnik wissen wir, dass ein geschlossener Regelkreis nur dann stabil arbeitet, wenn der gesamte Verstärkungsfaktor konstant bleibt (Abb. 7).

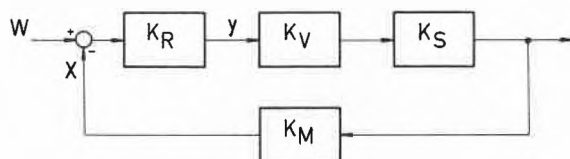


Abb. 7: Stabilität: $K_G = K_R \cdot K_V \cdot K_S \cdot K_M = \text{konst.}!$

Beim ACC als auch beim Titrimaten haben wir nun aber diese starken Nichtlinearitäten im Regelkreis (Abb. 6). Es wurde deshalb für den internen Regelkreis ein

spezieller Regler entwickelt, der Regler 8281 mit einem nichtlinearen Netzwerk. Das Netzwerk besteht aus mehreren Dioden und Widerständen. Durch die geeignete Wahl der Widerstände kann nun das Netzwerk an jede Titrationskurve angepasst werden (Abb. 8).

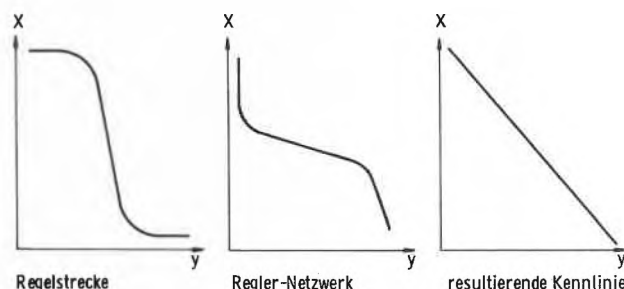


Abb. 8: Linearisierung der Titrationskurve durch das nichtlineare Netzwerk.

2.4 Der Condimat®

Im Gegensatz zum Concentrostaten® dient der Condimat® zur echten Konzentrationsmessung. Verfahrenstechnisch unterscheidet er sich vom Concentrostaten im wesentlichen nur in der Messzelle und Signalerfassung (Tabelle 2).

Die entsprechenden Messprinzipien sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Aus der zitierten Literatur können weitere Informationen entnommen werden. Die übrigen Apparateile wie z.B. Peristaltikpumpe, Regler, Filter usw. entsprechen den übrigen Analysenautomaten.

3. Anwendung der Analysenautomaten

Die Anwendung der Concentromat-Analysatoren umfasst ein breites Spektrum. Eine Zusammenfassung der verschiedenen Applikationen zeigt Tabelle 3. Sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Der Autor glaubt jedoch, damit dem Betriebsmann und dem Projekt-Ingenieur einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten der Analysatoren gegeben zu haben.

4. Die erreichbare Analysengenauigkeit

Eine exakte Beantwortung dieser Frage ist nicht einfach, nicht zuletzt auch deshalb, weil ja keine fehlerfreie Bezugsmethode zur Verfügung steht. Genauigkeitsvergleiche werden also immer darauf hinauslaufen Modellösungen mit bekannter Konzentration in den Automaten einzugeben und das Resultat mit der vorgegebenen Konzentration zu vergleichen oder aber den Automaten direkt an den zu überwachenden Prozess anzuschliessen und seine Resultate mit denen durch die konventionelle Methode erhaltenen Werten zu vergleichen. Dabei muss man sich immer bewusst sein, dass sich die Genauigkeit aus vielen einzelnen Fehlerquellen zusammensetzt. Tabelle 4 zeigt eine Zusammenstellung von für Analysenautomaten typischen Fehlerquellen. Im Verlaufe der Betriebszeit kann nun

Tabelle 3: Anwendung der elektrochemischen Mess- und Regeltechnik in der Prozessindustrie

Industrie	Thermo- metrie	Direkt- potentio- metrie	Potentio- metrische Titration (pH/Redox/ Kompl.)	Photo- metrie	Ampero- metrie	Leit- fähigkeit	Redox- potential	pH- Messung
Wasseraufbereitung								
Abwasserbehandlung								
- CN^- S^{2-} -Endkontrolle		•						
- Metallionen (Cu-Cr[VI])				•				
- Chlor					•		•	
- Entgiftung (CN/Cr[VI])							•	•
- Salzgehalt						•		
Kesselspeisewasser								
- Wasserqualität						•		•
- Sauerstoff/Hydrazin					•			
- Silikat				•				
- Spuren Na^+/Cl^- im ppb-Bereich		•						
Oberflächenbehandlung								
Phosphatieren								
- Entfetten/Beizen ($\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$)	•		•			•		
- Phosphorsäure			•					
- Beschleuniger ($\text{NO}_2^-/\text{ClO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$)			•					
Chromatieren Aluminium								
- Fluorid F^-		•						
- Phosphorsäure/Chromsäure			•	•		•		
Metallisieren								
- Zinn in Zinnbad			•					
- Acidität/Alkalität Allgemein	•		•					
- Formaldehyd Chem. Verkupferung			•					
- EDTA Chem. Verkupferung			•					
- Kupfer Chem. Verkupferung				•				
Textil-Papier								
Bleichen								
- Vorbehandlung	•		•			•		
- Bleichen NaOH						•		•
- Bleichen $\text{NaOCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_2$	•	•						
Mercerisierung								
- NaOH	•					•		
Färben								
- Indigo Indigo Küpe			•					
- NaOH Indigoküpe			•					•
- Hydrosulfit Indigoküpe			•				•	
- Oxidationsbad ($\text{NaOCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ - Chrom [VI]-Jodat)	•		•				•	•
Papier-Leimung								
- Aluminium		•						•
- Acidität			•					
Chemie								
Petrochemie								
- Mercaptane/Sulfide (Merox + Abwasser)		•						
- Fluorid Kühlwasser HF-Alkylierung		•						
- Acidität/Alkalität Veresterung	•		•					
- Wasseraufbereitung					•	•		•
Düngemittel								
- Phosphataufschluss/Schwefelsäure	•		•					•
- NH_4NO_3						•		
- NaOH Chloralkalielektrolyse	•		•					
- Chlor Chloralkalielektrolyse					•			
Abluftwäsche								
- Chlor					•		•	
- Acidität/Alkalität Allgemein	•		•					•

Tabelle 4: Fehlerquelle bei Prozessanalysatoren

Fehlerursache	Bemerkung
Fehler bei der Dosierung der Probe oder des Reagenzes	Häufigste Ursache ist die Verschmutzung der Schläuche sowie Gasblasen in der Probe. Druckluftschwankungen in der Probenleitung führen ebenfalls zu schwankenden Dosierleistungen. Genauigkeit der Dosierung und Förderung im allgemeinen $\pm 1-2\%$.
Fehler durch rein chemische Einflüsse	Ungenügende Stabilität der Reagenzien bzw. des Titrationsmittels. Konzentrationsänderungen durch Abdunsten von Lösungsmitteln in nur noch teilweise gefüllten Vorratsbehältern. Veränderung der Probenkonzentration in den Probenleitungen, z. B. thermische Zersetzung, Oxidation durch die durch Schläuche diffundierende Luft. Mangelnde Selektivität.
Fehler der Indikationsmethode	Bei potentiometrischen Methoden Verschmutzung der Mess- und Bezugselektroden. Die Praxis zeigt, dass die häufigste Ursache eine Verschmutzung des Diaphragmas der Bezugselektrode ist. Ausserdem besteht die Gefahr, dass Probe in den Referenzelektrolyten diffundiert und das Referenzsystem «chemisch» stört. Bei der Photometrie Verschmutzung der Küvettenfenster. Amperometrie und Thermometrie Verschmutzung der Messfühler.
Elektronische Fehler	Langzeit- oder Temperaturdrift des Messverstärkers bei starken Temperaturschwankungen.
Regeltechnische Fehler	Diese Fehler treten auf, wenn der Analysenautomat Bestandteil eines Regelkreises ist. Die Ursachen für diese Art von Fehlern können sehr vielfältiger Art sein: Lange Totzeiten, schlecht eingestellte Regelparameter, schlecht angepasste Stellorgane, z. B. Ventile mit falscher Charakteristik usw.

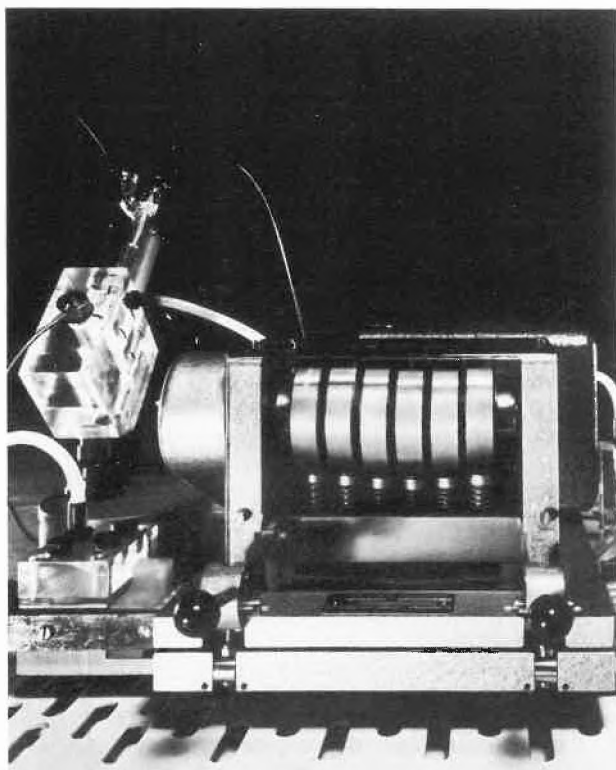


Abb. 9: Peristaltik-Pumpe System Polymetron, Messzelle

die eine oder andere Fehlerursache dominierend werden. Dies äussert sich dann meistens in einem sogenannten Driften der Analysenwerte. Die Erfahrungen in der Praxis zeigen, dass die Genauigkeit der Analysenautomaten im Bereich von $\pm 2-3\%$ liegt, was für die Betriebskontrolle ausreichend ist. Diese Werte liegen nur wenig über den in den Laboratorien erreich-

baren Genauigkeit bei vergleichbaren massanalytischen Methoden.

Ist der Analysenautomat Bestandteil eines Regelkreises, so gewinnt die Regelgenauigkeit eine grosse Bedeutung. Sie ist von der Integration des Automaten in den Prozess abhängig. Beim Einbau muss darauf geachtet werden, dass der Analysenautomat eine möglichst aktuelle Probe erhält. Die Totzeit zwischen der Probenahme und dem Vorliegen des Analysenresultates sollte also möglichst kurz sein. Die in den Prozess zudosierten Chemikalien müssen möglichst gut mit der Prozesslösung gemischt werden. Die erreichbare Regelgenauigkeit und der erforderliche Regelaufwand sind nicht nur allein von der Totzeit abhängig, sondern vom Verhältnis der Verzugszeit T_u zur sogenannten Ausgleichszeit T_g . Die Ausgleichszeit ergibt sich durch die Aufnahme einer sogenannten Übergangsfunktion. Dabei wird die Konzentration im Eingang des Prozesses bzw. der Regelstrecke sprunghaft geändert und die Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von der

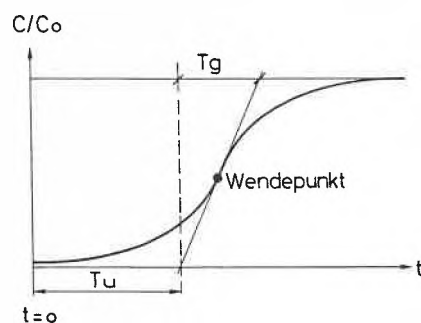


Abb. 10: Übergangsfunktion einer Regelstrecke.

Zeit gemessen (Abb.10). Bei der Projektierung von Neuanlagen kann sie in erster Näherung der Verweil-

zeit des Reaktors gleichgesetzt werden. Die Verzugszeit T_u ergibt sich ebenfalls aus der Übergangsfunktion. Bei Neuanlagen lässt sie sich ebenfalls sehr leicht auf Grund der Prozessstruktur und der Probeleitungen berechnen. Das Verhältnis T_u/T_g lässt nun einerseits eine Aussage über den erforderlichen Regleraufwand zu (Abb. 11), andererseits ergeben sich daraus die einzustellenden Reglerparameter [8]. Im allgemeinen können die Regler bei geringer Übergangs- und Verzugszeit viel «schärfer» eingestellt werden. Störungen werden dadurch wesentlich schneller ausgeglichen. Bei der Integration eines Analysenautomaten sollte also möglichst ein Verhältnis von T_u/T_g im Bereich von $1/10$ – $1/6$ angestrebt werden. Ist dies aus verfahrenstechnischen Gründen nicht möglich, so muss durch den Einsatz von vermaschten Regelkreisen (Kaskadenregelung, Störgrössenaufschaltung) mit einem erheblichen Kostenaufwand gerechnet werden.

$\frac{T_u}{T_g}$	Regelbarkeit	Aufwand für Regelkonzepte mit vergl. guter R.
$\frac{1}{10}$	Gut	Gering
$\frac{1}{6}$	Mässig	Schon relativ hoch
$\frac{1}{3}$	Schwer	Sehr hoch Kompromisse notwendig

Abb. 11: Regelbarkeit einer Regelstrecke in Abhängigkeit von T_u/T_g .

5. Ausblick

Es wurde versucht, einen praxisorientierten Überblick über die Grundlagen und Anwendung von Prozessanalysatoren zur kontinuierlichen Konzentrationsmessung und -regelung zu geben. Dabei wurden nur elektrochemische, photometrische und termische Methoden für wässrige Medien berücksichtigt.

Solche Prozessanalysatoren sind heute vielfach ein unentbehrliches Mittel zur Prozessführung und Prozessautomatisierung. Der erfolgreiche Einsatz von Prozessrechnern in der verfahrenstechnischen Industrie verlangt meistens auch Daten von Prozessanalysatoren. Vor allem bei der

- Datenerfassung, Datenreduzierung und Betriebsüberwachung
- Prozessbilanzierung und Kenngrössenberechnung
- Prozessoptimierung
- direkten digitalen Regelung (DDC)

durch den Prozessrechner ist man auf die Daten der Analysatoren angewiesen. Nicht zu vergessen beim Einsatz von Prozessanalysatoren ist die Wirtschaftlichkeit. Die Erfahrung zeigt, dass die Analysatoren durch die Reduzierung der Arbeitskraft im Betriebslabor bereits nach 1–2 Jahren amortisiert sind. In einigen Fällen ist es z. B. möglich geworden, durch die Einführung des Analysenautomaten den Schichtbetrieb im Betriebslabor ganz einzustellen. In Grossbetrieben kann es auch möglich sein, die restlichen Arbeiten der Betriebslabore dem Hauptlabor zu übertragen und somit das Betriebslabor zu schliessen. Dies bringt natürlich viele Vereinfachungen. Weitere Vorteile beim Einsatz von Analysenautomaten sind:

- weniger Ausschuss
- schnelleres Anfahren und Umschalten
- frühzeitiges Erkennen von Abweichungen
- die Möglichkeit, näher am ökonomischen Optimum zu fahren. Dies ist besonders dann ein wesentlicher Vorteil, wenn dieses Optimum am Rande einer Produktspezifikation liegt.

Der Einsatz von Prozessanalysatoren in der verfahrenstechnischen Industrie wird also von zunehmender Bedeutung sein.

Literatur

- 1 *W.W. Wendlandt*: Thermal Methods of Analysis, Wiley Interscience, New York 1964.
J. Jordan: In *I.M. Kolthoff* und *J.J. Elving* (eds). Treatise in analytical chemistry Part 1 Vol 8, Chap 91, Wiley Interscience, New York 1968.
- 2 *K. Cammann*: Das Arbeiten mit ionensensitiven Elektroden, 2. Auflage, Springer-Verlag, 1977.
F. Oehme: Direkt-potentiometrische Messung der Ionen F^- , Cl^- , CN^- , S^{2-} , NO_3^- und NH_4^+ in Gewässern und Abwässern, Chemie-Technik 4 (1975) 183.
F. Oehme: Selektivitätsfragen bei direkt-potentiometrischen Konzentrationsbestimmungen G. I. T., Fachzeitschrift für das Laboratorium 19 (1975) 593.
- 3 *S. Ebel* und *W. Parzefall*: Experimentelle Einführung in die Potentiometrie, Verlag Chemie, 1975.
- 4 *G. Kortum*: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 4. Aufl., Springer-Verlag, 1962.
G. Wünsch: Optische Analysenmethoden zur Bestimmung anorganischer Stoffe, Sammlung Götschen Bd. 2606, Walter de Gruyter, 1975.
- 5 *F. Oehme* und *S. Ertl*: Industrielle Amperometrie, Chemie-Technik 8 (1979) 95.
- 6 *F. Oehme*: Industrielle Konduktometrie, Internat. Jahrbuch chem. Industrie 1964, Vogt-Schild Verlag, Solothurn.
- 7 *G. Bloem*: pH- und Redoxpotential-Messung, m + r Technik 2 (1977) Nr. 1 + 2, Verlag m + r Technik, Muttentz.
- 8 *z.B. F. Piwinger*: Regelungstechnik für Praktiker, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1975.
- 9 *W. Leithe*: Chemie-Ing.-Technik 3 (1964) 112.

Treatment and Re-Use of Organic Effluents

by W. D. Evers, BSc, MInstWPC*

The Anox process is a system developed by D. Evers and Associated Ltd for the treatment of strong organic wastes to produce a clear, sterile and useful liquid, as well as a solid suitable for conversion to a fertiliser or high protein food. The system, for which a patent is being sought, produces all the energy required for its operation.

This is achieved by using a highly efficient anaerobic digestion first stage, which reduces the biological oxygen demand (BOD) by approximately 90% and gives off methane in a biogas. The surplus gas is burned in a specially adapted engine coupled to a generator, which gives sufficient power to run the second and third stages of chemical treatment and the catalytic oxidation process.

Screening System

The Hydrasieve is a simple but effective screening device for the removal of solids from low consistency slurries. The structure is not unlike that of a conventional sidehill screen, but the Hydrasieve functions in an entirely different manner and is much superior in screening performance.

The sidehill screen is nothing more than an inclined draining board, while the Hydrasieve achieves high fluid removal by hydraulic shear from the Coanda effect on a multiplicity of specially designed V section transverse wires. A unique downward curve in the resultant screen plate prevents blinding of the slots.

The Coanda effect is the tendency of a liquid to form a hydraulic wall attachment. For example if the hand is placed under a water tap the water will flow along the arm to the elbow, where it will run off. The Hydrasieve is capable of thickening a wide range of slurries consisting of fibrous or granular solids suspended in various fluids, ranging from water and chemical liquors to uric acid.

Uniform Slurry Supply

The slurry is fed into the headbox by pump. Heavy foreign matter will be retained in the box and a uniform supply of slurry will form across the top screen area. The headbox is provided with a convenient drain plug for cleaning purposes.

A headbox velocity of 0.6 m/sec and a screen velocity of 1.5 to 2 m/sec are the fluid flow figures for optimum performance.

Fluid is allowed to flow over a weir above the screen area and increases in velocity as it approaches the

screen. The liquid depth is reduced as the velocity increases. A baffle, hinged above the weir, has its free edge resting on the screen surface in such a position that it reduces any turbulence in the fluid flow. This is accomplished by the shape of the baffle foil, which causes the fluid to respond to Bernoulli's theorem through the wedge shaped entrance. This results in a constant, even flow of slurry down the screen as any increase in velocity will cause the baffle to be drawn closer to the screen.



Fig. 1: This scale model is of an effluent treatment plant based on the Anox system now under construction in northern France.

Cuts Slime Accumulation

Suspended solids tend to stratify in the thin fluid stream and fibrous materials tend to align with the direction of flow. A wall attachment strips or bends the under portion of the fluid flow around wedge shaped bars. Due to the downward curve of the transverse bars the underflow tends to move along the curved undersurface and is concentrated at the apex of the arc.

It is at this point that the underflow either falls from the screen or runs in a fast moving stream down the underside of the screen in a direct path between the supports. The resultant fast moving underflow helps to prevent slime building up on the underside of the screen, which is a common problem with conventional sidehill strainers.

The Hydrasieve screen has three distinct angles in its length. The top slope, 25% from the vertical, strips most of the fluid from the bottom of the stream. The second slope is at 35 degrees and additional fluid is withdrawn. On this section the massing solids begin to roll on the screen surface due to residual kinetic energy.

* Managing Director, D. Evers and Associates, Hastings House, 43 Foregate Street, Worcester, England

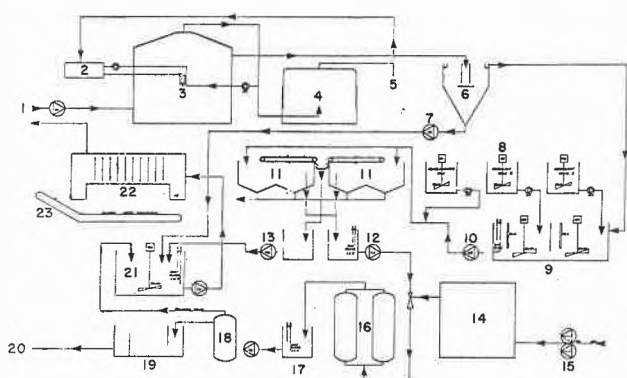


Fig. 2: A flow diagram of the Anox plant being built in France.

- | | | |
|---------------|---------------------|------------------------|
| 1. Raw Slurry | 7. Sludge Pump | 13. Sludge Transfer |
| 2. Boiler | 8. Chemical Tanks | 14. Ozone Generator |
| 3. Digester | 9. Reaction Tanks | 15. Compressor |
| 4. Gas Holder | 10. Transfer Pump | 16. Catalytic Reactors |
| 5. Methane | 11. Flotation Cells | 17. Treated Liquor |
| 6. Clarifier | 12. Liquor Transfer | 18. Mixed Media Filter |

19. Monitor Tank
20. Final Effluent
21. Sludge Holding
22. Filter Press
23. Sludge Cake

Drainage Action

On the final slope, which is at 45 degrees, the solids tend to hesitate and drainage action takes place. The solids are moved off the screen area by oncoming material. An effluent discharge opening is provided near the base of the unit for onward fluid handling. The unique downward facing arc formed in the wedge wire screen causes a sideways washing action, so that little trouble should be experienced from screen blinding.

However, if it is necessary to clean the plate this is done easily by running a hose over the screen face. Alternatively, a squeegee can be run up and down the screen plate face to remove any accumulated solids. In the interests of good housekeeping, it is recommended that the screen plate is removed periodically and thoroughly cleaned.

Anaerobic Digestion

The process of anaerobic digestion involves a complex series of reactions brought about by a mixed culture of bacteria. Two phases of decomposition, liquefaction and gasification, occur in the digestion of organic matter. The end products of the liquefaction stage are utilised in the gasification stage.

Bacteria are the essential ingredient of the process. Their reactive potency is partly explained by their tiny size and consequent massive external surface area. Man has a surface area of $0,16 \text{ m}^2/\text{kg}$, while bacteria have a surface area of about $62\,500 \text{ m}^2/\text{kg}$. The bacteria needed occur naturally in excrement and increase in numbers as the process continues. Bacteria propagation

can be helped by seeding each batch with a little of the sludge from the previous batch.

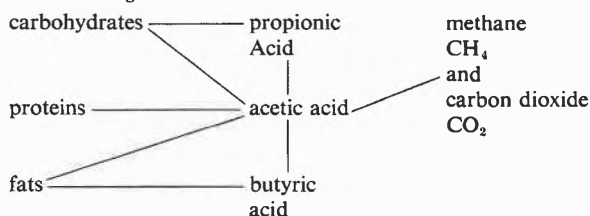
The liquefaction of organic matter occurs when enzymes catalyse the hydrolysis of complex carbohydrates to simple sugars and alcohols, of lipids to glycerol, of proteins to peptides, and of amino acids and fats to fatty acids. These hydrolysed organics are further broken down to organic acids by anaerobic bacteria.

Conversion of Compounds

The gasification stage consists of the conversion of simple organic compounds to the end products of carbon dioxide, methane and an inert organic residue known as digested sludge.

Liquefaction and gasification occur simultaneously in a well balanced system. The two phase nature of the anaerobic digestion process is thought to be brought about by the presence of at least two large and physiologically similar bacterial populations. The composition of the input and the environmental conditions are major factors in determining which species predominates at given times in the digestion process.

Anaerobic digestion



Environmental Conditions

Active bacteria are thought to be present in anaerobic digesters in concentrations of 1 to 10 million/ml. Comparison of these figures with those for non-methanogenic populations suggests that nearly equal proportions of methanogenic and non-methanogenic bacteria are present in the average anaerobic digestion process.

The number, types and species of micro-organisms initiating fermentative events undoubtedly are selected by the environmental conditions imposed. Methanogenic bacteria are now known to be widespread in nature, having been isolated from garden soil, black mud, the rumen of herbivorous animals, marshes, ponds, lakes, sewage and sewage treatment processes.

Biogas Production

The composition of biogas depends on the kinds of material being digested and the length of time the sludge undergoes digestion. Not all sludges contain the same amount of gas, and not all bacteria form the same quantities of methane and carbon dioxide when they decompose organic matter.

Most sludge gas produced from digesters is approxima-

tely 70 % methane and 30 % carbon dioxide, with traces of nitrogen, ammonia, hydrogen, mercaptans, amines, hydrogen sulphide and water vapour. The 70:30 methane to carbon dioxide ratio may vary by as much as 10 % either way.

The calorific value of biogas varies from about 21 500 to 28 000 kJ/m³, which is approximately 37 000 kJ/kg. The gas is combustible only over a limited range of concentrations in air. A methane flame can be self-propagating only when sufficient heat is generated to bring the temperature of successive layers of unburned gas to the ignition point, which happens if the proportion of methane to air is between 1:6 and 1:20. Mixtures with concentrations outside this range can be made to burn only while an external source of heat maintains the temperature of the gas above the ignition point.

Depends on Purity

The ignition temperature of methane in mixtures with air is the temperature to which the mixture must be raised to cause spontaneous combustion. This of course varies with the purity of the gas, but for pure methane in air at atmospheric pressure the ignition temperature is 300 to 350 °C.

Methane has a higher calorific value than petrol – 53 500 kJ/kg compared with 42 000 to 44 000 kJ/kg – due to its higher hydrogen content. Engines running on natural gas or methane have the advantage that they can run as much as five times longer between oil changes. In addition their carbon monoxide and hydrocarbon emissions are half those of engines running on petrol or diesel.

Biogas, either scrubbed or straight from the digester, can be used as fuel in a wide range of internal and external combustion engines. With a combustion range of 6 to 11 % in air and a slightly higher calorific value than petrol, methane is highly suitable for internal combustion engines.

Flotation System

The Anox flotation system is unique in that it combines the use of chemical coagulation and flocculation with dissolved air and electrolytic flotation techniques to minimise space requirements, and produces an effluent of unusually high quality.

In recent years there has been considerable development of electrode material. Work on the electrolysis of sea water to provide hypochlorous acid for sewage treatment in coastal areas and mussel control in sea water intakes indicated that platinised titanium would show an extended life, provided certain conditions of operating temperature could be maintained. This approach may be used but the electrode costs tend to be excessive. An alternative material with similar resistance to attack is lead oxide, but because it has little strength when compacted it is necessary to deposit it on a carrier.

Titanium was selected as the carrier and a process developed for depositing the lead dioxide from an electrolyte. This material has given excellent results, and has a life of several years, depending upon current intensities and the effluent to be treated.

Treatment Time

Electroflotation is successfully used on the waste water from pig farms and found to be effective in minimising the chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand of the main liquor body. Depending upon the actual suspended solids level and the chemical oxygen demand, the treatment time varies from 30 to 90 minutes.

A liquid depth over the electrodes of 1 m was selected as the most advantageous, and thus a flow of 1 m³/h could be achieved over an area of 1 m² in the median case. The applied power to the electrodes is 600 W/m², and using a power cost of 2p Sterling per kWh the operating cost is established at 1,2p per m³.

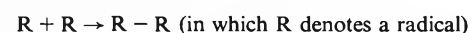
The results of the tests were:

	<i>suspended solids</i>	<i>COD</i>	<i>BOD</i>
Incoming Effluent	1300 mg/l	2694 mg/l	1920 mg/l
After flotation, 60 min	65 mg/l	404,5 mg/l	315 mg/l

The sludge removed between 3,5 and 4,5 % solids.

Catalytic Oxidation

Catalytic oxidation is corrosive attack by oxygen, predominantly as a result of the radical or ionic bursting of carbon-hydrogen and carbon-carbon bonds or by addition at double bonds. If the reaction is to be brought about rapidly, initiators are required to supply the desired or necessary initial concentration of radicals and thus start the chain reaction of oxidative breakdown. Once initiated, the chain reaction is under normal circumstances brought to a halt by break off reactions of the type



It therefore is very important to ensure that sufficient free radicals are always present.

Radical formation is achieved by excited, dissociated or at least in part ionised gases or gas quantities, preferably atmospheric air. The excitation and dissociation or ionisation of the gaseous reaction partner is effected by radiation or electrical energy, for example in a field with a Townsend or corona discharge. The excited, dissociated or ionised gas particles thus formed react in water both with organic and to some extent inorganic impurities, and subsequently with the water itself, with radical formation leading to hydroperoxide. As the next stage in the breakdown process, the resulting peroxide and hydroperoxide compounds must be decomposed to initiate a chain reaction, a process that with advantage can be catalytically accelerated.

Removal or Release

The catalyst acts in this case predominantly by electron removal or electron release, for example:



Metals with a varying valency, including iron and copper, are regarded as effective catalysts. They in part are used in their oxide form:



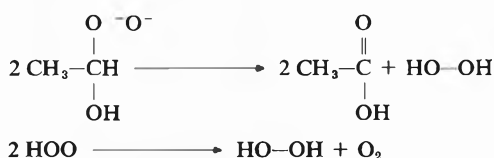
In order to maintain the activity of these catalysts, they must be continuously replaced, regenerated or re-activated. This regeneration is effected according to the process by a constant supply of corresponding gas ions, for example:



Care must always be taken during the practical implementation of this oxidation to ensure that sufficient excited, dissociated or ionised gas particles are present to ensure that sufficient radicals are available to start the chain reaction, and that the catalyst is continually regenerated and maintained in an active state.

Dimolecular Reaction

In the absence of catalyst the radicals formed are stabilised by a dimolecular reaction, as in the case of ethyl alcohol,



with the formation of acetic acid, hydrogen peroxide and O_2 .

Another important requirement is that sufficient reaction partners should always be available, and in the case of waste water oxidations this means that oxygen is especially necessary. The required quantities generally can be calculated stoichiometrically.

However, the reactions are also concentration dependent, so that at a lower oxygen concentration, for example, the oxidation reaction proceeds more slowly and comes to a halt before the oxygen pressure in the solution has reached the zero mark.

The reaction also comes to a halt as soon as no further radicals are present. While in model tests without a continuous inlet and outlet flow the chain reaction, once started, generally runs spontaneously to the end, in practice the conditions are different. Waste water substances wash away or dilute the peroxide radicals formed, so that it is necessary to ensure a minimum quantity of new radicals from ionised gases. Gas ions, in fact, should always be detectable at the reactor outlet.

Processes Tested

Two processes have been tested. These are separate radical productions, and the addition of the solution with the radicals and free gas ions to the catalyst.

In the normal process gas ion and liquid reach the catalyst simultaneously with the following results:

Inlet KMnO_4 consumption	1240 mg/l
Outlet	1100 mg/l

However, the new procedure, which involves the mixing of gas ions with liquid by means of injector and the addition of this mixture with additional ionised gas to the catalyst, produced a considerable improvement:

Inlet KMnO_4 consumption	1240 mg/l
Outlet	184 mg/l

It is impossible to find a universally applicable catalyst, and in the catalytic oxidation of mixed compounds under practical conditions a compromise has to be accepted. In practice this means the accelerator that produces as complete as possible a decomposition and that is as little as possible susceptible to poisons.

Table 1: Biological Oxygen Demand Throughout The Process

Raw slurry feed	20 000 mg/l
Out of digester	3 000 mg/l
From clarifier after flocculation	800 mg/l
From chemical coagulation/flocculation	
electroflocculation	200 mg/l
From catalytic oxidation	30 mg/l
Final effluent after filtration	10 mg/l

Table 2: Analysis of Final Effluent (Laboratory Results)

pH Value	7,5
Suspended solids	NIL
BOD	5,0 mg/l
COD	30,0 mg/l
Ammonia	0,1 mg/l
Nitrate	0,05 mg/l
Coliform bacteria	0 in 100 ml
Total bacteria	0 in 100 ml

Table 3: Theoretical quantities and compositions of gas devolved from different classes of organic material

Material	Composition by weight		Volumes from 1 kg dry material		
	% CO_2	% CH_4	Biogas	CH_4	% CH_4 by Vol.
Carbohydrate	74	27	0,75 m ³	0,37 m ³	50 %
Fat	52	48	1,44 m ³	1,04 m ³	72 %
Protein	73	27	0,98 m ³	0,49 m ³	50 %

NB: the difference between the percentage by weight and by volume results from the difference in densities of CO_2 and CH_4 , being two times and half times the density of air respectively.

Ozone Generator

Ozone, a form of oxygen with the chemical formula O_3 , is a very strong oxidising agent with the highest commercially available chemical activity. It is a

Table 4: Quantities of gas produced from some typical organic wastes

Waste Type	Volume of gas/weight of organic material VS		Volume/animal/day m ³
	m ³ /kg	% CH ₄	
Sewage sludge	0,31–0,74	68	0,028
Pigs	0,37–0,50	65–70	0,24
Cattle	0,094–0,31	65	0,22
Poultry	0,31–0,62	60	0,014
Yeast Industry	0,49		
Meat Packing	0,5–0,66		
Maize Starch	0,67		
Distillery grain	0,68		

NB: The volume of gas produced from cattle wastes is lower than might be expected since a considerable portion of cellulose (the main source of methane) has already been digested by anaerobic bacteria in the rumen of the cow.

Table 5: Total and available nutrient contents (in Fertiliser Units) in wastes from cattle, pigs and poultry

	Total Nutrient Units			Available Nutrient Units			Equivalent fertilizer value (Feb. 75)
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	
Cattle	10	4	10	6	2	10	£ 1,30
Pigs	13	4	4	6	2	4	£ 1,15
Poultry	35	30	15	21	15	15	£ 4,66

The digester of the Rowett Institute treating pig slurry produces a sludge with the following fertiliser constituents:

N	6,8% = 68 kg/drytonne or 133 units = £ 10,64
P ₂ O ₅	6% = 60 kg/drytonne or 118 units = £ 16,50
K ₂ O	1,5% = 15 kg/drytonne or 29 units = £ 1,80
	£ 28,94

«clean» water treatment chemical, and effectively treats or disinfects potable or process water, or wastewater, without creating sludges or adding dissolved solids. Any unreacted ozone in treated effluent breaks down readily to dissolved oxygen, which is beneficial to aquatic life. Ozonation, as normally practiced, produces no long lived toxic residuals. In this it is unlike chlorine, which reacts with trace organic residues to form chlorinated hydrocarbons, and with ammonia to form chloramines.

For commercial applications, ozone is generated at the point of use by passing an oxygen bearing gas through a corona discharge.

Corona Discharge Principle

The corona discharge principle employed in all types of large scale commercial ozone generators involves applying a high voltage alternating current between two electrodes, separated by a layer of dielectric material and a narrow gap through which the oxygen bearing gas is passed. The dielectric is necessary to stabilise the discharge over the entire electrode area so that it does not localise as an intense arc.

A substantial fraction of the input electrical energy is converted to heat, and the relatively low volume of gas flowing between the electrodes does not have the capacity to carry this heat away. Some external method of heat removal is required since the rate of ozone decomposition to oxygen is accelerated by increasing temperature.

The Union Carbide air cooled ozone generator has several major advantages. The advance plate type cell permits highly efficient, low maintenance air cooling, while other types of generator require large volumes of high quality, low temperature cooling water. The power supply system features solid state circuitry, and when operated as designed there is no mean time to failure known for the components of such circuitry.

Efficient Heat Removal

High frequency operation is employed to avoid excessively high voltages, which have been a major cause of dielectric failures. The Union Carbide ozone generator uses high strength dielectric material in relatively thin layers on both electrode surfaces, and low operating voltages to attain a low maintenance, long lived, easily cooled generator cell. The small discharge gap and thin dielectrics allow more efficient heat removal than was economically possible in earlier designs.

The basic cell of the Union Carbide generator is a gas tight sandwich consisting of an aluminium heat dissipator, a steel electrode coated with a highly stable ceramic dielectric, a spacer to set the width of the discharge gap, a second ceramic coated steel electrode with an oxygen inlet and an ozone outlet through a second aluminium heat dissipator.

This design provides a much greater corona density than can be attained in conventional ozone generators because of the high strength of its dielectric compared with standard glass dielectrics. Thus the Union Carbide generator can produce at least an order of magnitude

Table 6: If all the animal manures in Britain were used to the maximum effect, the saving in the nation's £ 340 million fertiliser bill would be considerable, as shown below

Waste from 10 million cattle	@ £ 6,20 per head	per year = £ 62 million
Waste from 7 million pigs	@ £ 1,40 per pig	per year = £ 10 million
Waste from 120 million poultry	@ 230 per bird	per year = £ 28 million
Waste from 60 million humans	@ £ 1,10 per person	per year = £ 66 million
Total value of waste as a fertiliser		= £ 166 million

Table 7: Percentage nutrient contents of various wastes

		Nitro- gen	P ₂ O ₅ Phos- phate	K ₂ O Potash	
Cattle	Undiluted slurry	0,5 %	0,2 %	0,5 %	% of wet weight
	Farmyard manure	0,5 %	0,4 %	0,6 %	
Pigs	Undiluted slurry	0,6 %	0,2 %	0,2 %	
	Farmyard manure	0,6 %	0,6 %	0,4 %	
Poultry	Undiluted slurry	1,7 %	1,4 %	0,7 %	% of dry weight
	Farmyard manure	1,8 %	1,8 %	1,2 %	
Sewage	Sludge	2,05 %	4,46 %		

Table 8: Volumes or weights of excreta produced per day by different animals

Animal (type of food)	Body Weight kg	Volume of excreta/ day litres	% faeces	% urine	Ratio of total daily waste/ Body Weight
Cattle					
Dairy cow (silage and concentrates)	454 +	32-45	70	30	7,2 %
Fattener (silage and barley)	454	27			6 %
Beef fattener	203	11			6 %
Pigs					
(Dry meal fed)	45,4	4,5			
(Pipeline fed)	45,4	6,8-9	45	53	10 %
(Whey fed)	45,4	9-13,5			
	18-36	2,7			9 %
	36-54	5,4			12 %
	54-72	6,8			10 %
	72-90	8,2			10 %
Poultry					
Layers	2,3	0,11 kg	-	-	5 %
Broilers	1,4	0,05 kg	-	-	3,3 %
Geese/Turkeys	6,8	0,22 kg	-	-	3,3 %
Horses	383	23	70	30	6 %
Sheep	30	2,3	66	34	7,5 %
Humans	68	1,4	20	80	2 %

Table 9: Quantities and concentrations of some characteristics of excreta produced daily by different animals

Type of waste	Daily Vol- ume litres	Mois- ture Con- tents %	Total kg	solids Conc.	Volatile solids % TS	kg	BOD Conc.	kg	Total kg	Nitrogen Conc.	C/N Ratio	Population Equivalent
Humans	1,4	89	0,13		84	0,11		0,08	0,17	0,008	6 : 1	1
Diluted and plus. cooking wastes	182	99,9		750 ppm			630 ppm		450 ppm		50-80 ppm	3-6 : 1
Cattle	36	87	4-7		80-90	4		0,6	0,04		15-20 : 1	5-8
Diluted × 2	72	93,5		6,5 %			5,2 %		8100 ppm	1100 ppm		
Pigs	45	89	0,7		83	0,6		0,2	0,05		6 : 1	2-2,5
Diluted × 3	14	95		5 %			4,4 %		14700 ppm	2000 ppm		
Poultry												
1000 birds	136	75	28		76	22		7,7	4		5 : 1	100
Diluted × 4	545	94		6,2 %			4,8 %		17000 ppm	4000 ppm		

Table 10: Number of animals per land area needed for waste disposal

Land Use	Dairy Cattle (housed only in winter) No/Hectare	Pigs No/Hectare	Poultry No/Hectare
Cut grass	6,2	100	700
Grazed grass	3,2	50	550
Cereals	1,2	20	220
Other arable crops	4,2	50	350

Table 11: Potential methane production in the United Kingdom

Origin	Numbers	Volume of biogas million m ³ /day	Calorific value MJ x 10 ⁶
Sewage	25 million	0,7	16,1
Sludge	people (at present treated) (60 million possible)	(1,68)	(38,6)
Pig	7 million	1,68	38,6
Wastes	pigs		
Poultry	120 million	1,68	38,6
Wastes	poultry		
Cattle	3 million (housed) (10 million possible)	0,66 (2,20)	15,2 (50,6)
Totals per day		4,72	108,5
Total per year		1723	39 600

NB: The figures in brackets are potential only; they are not included in the totals.

more ozone per unit of electrode area. Furthermore, the two dielectrics give greater reliability since both must fail before the cell fails.

No Cleaning Problem

The high corona density in each cell permits the use of high gas flow rates, thus eliminating a cleaning problem common to other types of generators. The increased gas flow flushes out such deposits as nitric acid, which

Table 12: Calorific values of different gases

	J/cm ³
Coal Gas	16,7– 18,5
Biogas	20 – 26
Methane	33,2– 39,6
Natural Gas	38,9– 81,4
Propane	81,4– 96,2
Butane	107,3–125,8

NB: Variation depends upon degree of saturation and percentage composition of component gases.

may form when water and nitrogen are present in the gas passing through the corona discharge.

The arrangement of cells in a module allows the use of separate fuses for each cell pair, eliminating the loss of total unit capacity in the unlikely event of a single cell failure. In this situation the ozone generator would

Table 13: Volumes of other fuels with calorific value equivalent to 28 m³ of biogas:

	Fuel	Volume of equivalent fuel
28 m ³ of biogas @	Natural Gas	16 m ³
22,2 J/cm ³	Liquid Butane	24,3 litres
= 622 MJ	Petrol	19,7 litres
	Diesel Oil	17,4 litres

continue to operate with only a minor loss in output. Overall efficiency of the Union Carbide ozone generator is superior to that of conventional units. Typically, it is 10 to 15% more efficient than conventional generators. Furthermore, since the power is controlled by changing frequency rather than voltage – as is the case with voltage controlled generators – ozone production can be more easily matched to demand.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Dietrich Beat, Dipl. Chem. HTL, Burgstrasse 31,
8280 Kreuzlingen

Helmen Terje, Dipl.-Ing. chem. TH Graz (A), Dietrichshalde 12,
9430 St. Margrethen

Schurter-Moser Michel, Dr., Kreuzackerstrasse 30,
8620 Wetzikon

Trüb Vreny, Ing. Chem. HTL, Unterwartweg 9, 4132 Muttenz

Winkelbeiner Liegfried, Dipl. Chem. HTL, c/o Ciba-Geigy Ltd.,
P. O. Box 92, Isando 1600, Johannesburg, Südafrika

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

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1979

Der Preis im Betrag von Fr. 5000.– wird im Frühjahr 1980 für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der

Chemie

verliehen. Es werden persönliche Bewerbungen wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt, die bis spätestens am 1. Oktober 1979 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 1979

Le prix, doté d'un montant de Sfr. 5000.– sera décerné au printemps 1980 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 octobre 1979 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

**Prof. Dr.
André S. Dreiding
zum 60. Geburtstag**



Vor 60 Jahren, am 22. Juni 1919, wurde in Zürich in der Familie Dreiding ein Knabe, der André getauft wurde, geboren. Der junge André, der sich bald als höchst intelligent erwies, erwarb im Jahre 1938 an der Kantonsschule seiner Heimatstadt die Maturität. Anschliessend und seinem Trend folgend, übersiedelte er nach den USA, wo er sich an der Columbia University immatrikulierte. Er liess sich dort als Bachelor of Science (1941) und Master of Science (1943) in Chemie ausbilden und stellte während zweier Jahre (1943–1945) seine Kenntnisse der Firma Hoffmann-La Roche in Nutley zur Verfügung. Seine Liebe zur Grundlagenforschung war jedoch stärker als zur Routinearbeit in der Industrie, so dass er 1947 das Ph.D.-Degree mit einer Dissertation über Steroid-Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. W. Bachmann an der Universität Michigan erwarb. Dort arbeitete er noch während zwei weiteren Jahren als Post-Doktorand auf dem gleichen Gebiet und nahm 1949 eine Stelle als Assistant-Professor an der Wayne State University an. Fünf Jahre später kehrte er nach Zürich zurück, wo ihm Prof. Karrer in seinem Institut eine Privat-Dozentur offerierte. 1963 wurde er zum Extraordinarius und 1965 zum Ordinarius für organische Chemie befördert. In Zürich entstanden die wichtigen Arbeiten, welche den Namen Dreiding zu einem Begriff für die Fachwelt machten.

Professor Dreidings wissenschaftliche Interessen sind mannigfaltig und dehnen sich von der theoretischen Chemie bis zur Nomenklatur aus, ohne die Computer-Technik zu vergessen. Die Beschreibung der Dreiding-Modelle in den *Helvetica Chimica Acta* von 1959 erregte das stärkste Aufsehen bei den Chemikern. Diese Modelle haben das Studium der Stereochemie und deren Verbreitung bis in die kleinsten Laboratorien der kleinsten Länder erleichtert. Professor Dreiding hat sich ausserdem mit der Isolierung, Konstitutionsaufklärung und Synthese von Betanin, dem leuchtend rotvioioletten Rübenfarbstoff, erfolgreich beschäftigt. Als Anerkennung seiner wissenschaftlichen Leistungen wurden ihm zahlreiche Ehrungen zuteil sowie das Präsidium des Comité Suisse de la Chimie übertragen.

Heute ist Professor Dreiding Vorsteher des Organisch-chemischen Institutes in der neuen Universität Zürich-Irchel und stellt dort neben seinem Talent als Forscher seine Fähigkeiten als Leiter unter Beweis. Seine zahlreichen Verpflichtungen hindern ihn aber nicht daran, die Bindung zu seinen Freunden in aller Welt zu pflegen. Er ist für seine Gastfreundschaft in seinem schönen Heim in Herrliberg, mit einmaligem Blick auf den Zürichsee, bekannt. Seine Kollegen, Schüler und Freunde freuen sich, dem Jubilär für die Zukunft alles Gute zu wünschen und hoffen, dass er noch lange Jahre der Wissenschaft erfolgreich dienen wird.

M. Viscontini

**Le Professeur
Edgardo Giovannini
fête ses 70 ans**



Le Professeur *Edgardo Giovannini*, Dr. h.c., fêtera le 24 juin 1979, son septantième anniversaire.

Luganais de naissance, notre jubilaire, son gymnase à Lodi (Lombardie) terminé, se destine à l'étude de la chimie à l'Université de Fribourg. Le Professeur A. Bistrzycki est son premier maître.

Le jeune et fougueux Tessinois une fois sa thèse sous la direction de l'inoubliable Professeur H. de Diesbach terminée, va compléter sa formation à l'Université de Zurich et à l'Ecole Polytechnique Fédérale.

En 1943, après quelques années de pratique dans l'industrie chimique, le Professeur Giovannini répond à l'appel de l'Université de Fribourg qui le nomme Professeur ordinaire en 1948.

Le Professeur nous dispensait son savoir avec un enthousiasme et un élan merveilleusement communicatifs. A sa passion pour la chimie, il joignait un amour des valeurs humaines et éthiques qui exaltaient le rayonnement, l'ascendant qu'il avait sur ses élèves, durant et encore longtemps après leurs études.

Un résumé des principaux travaux scientifiques d'E. Giovannini sera publié dans CHIMIA prochainement.

Les honneurs vinrent récompenser notre jubilaire: La Società chimica italiana le nomme membre d'honneur en 1962. De 1962 à 1964 il préside aux destinées de la Société Suisse de Chimie. De 1966 à 1968 il est Recteur Magnifique de l'Université de Fribourg. Dès 1968, il est membre du comité de rédaction des «Helvetica Chimica Acta», comité qu'il préside actuellement encore et dès 1971, membre du Conseil National de la Recherche. C'est l'Université de Lausanne qui couronna la brillante carrière de notre jubilaire, en lui décernant le titre de Docteur Honoris Causa en 1978.

Avec joie, ses collègues et ses élèves, présentent au Professeur Giovannini leurs vœux de bonheur et leurs félicitations. Ils se permettent d'y joindre leur immense gratitude pour tout ce que cet homme de cœur, toujours disponible, leur a dispensé de savoir et d'humanisme.

Albert Jöhl

Le professeur Pierre Favarger a 70 ans (5. 7. 1979)

Le Professeur *Pierre Favarger*, qui a enseigné depuis plus de trente ans la biochimie aux étudiants de la Faculté de Médecine de l'Université de Genève, va prendre prochainement sa retraite. Ses travaux de recherche, qu'on ne peut décrire ici en détail, ont apporté une importante contribution à la connaissance de certains aspects du métabolisme des lipides tels que la biosynthèse des acides gras. Un trait caractéristique de ces investigations est la façon dont elles ont été conçues. Contrairement à la tendance générale qui est d'isoler les constituants de la matière vivante pour en examiner les propriétés in vitro dans un milieu artificiel, Favarger n'a pas craint de s'attaquer à l'expérimentation in vivo, bien qu'elle soit ardue et souvent ingrate, car il est difficile d'interpréter des résultats obtenus dans un système complexe. L'avantage de cette approche est d'éviter les artéfacts et de décrire les phénomènes biochimiques tels qu'ils se déroulent dans l'animal intact. Elle constitue ainsi un complément important des expériences faites in vitro.

De caractère modeste, ne recherchant pas la réussite facile, curieux avant tout de saisir quelque vérité dans la complexité du métabolisme de l'animal supérieur, Favarger a ainsi mené ses travaux de façon désintéressée, sans se soucier de suivre les idées à la mode. Cela lui a permis de mettre notamment en évidence la contribution importante du tissu adipeux à la lipogenèse. Il a aussi été le premier à postuler l'existence d'une glycérokinase intestinale et avait supposé très tôt que les acides gras libres circulants proviennent de la mobilisation des graisses de réserve. Dans ses tous derniers travaux, il a remis en question le siège de la synthèse des acides gras dans la cellule.

Sur le plan moral, il s'est toujours intéressé aux autres et est très préoccupé par l'avenir de l'humanité. Aimant le contact avec les étudiants, il a cherché non seulement à leur enseigner la biochimie, mais aussi à développer chez eux des qualités morales et un sens critique propres à en faire des médecins de valeur.

Au nom de ses élèves et collaborateurs, nous tenons à lui dire combien ils apprécient ce qu'il leur a apporté en savoir et en sagesse, et à lui souhaiter pour le futur de nombreuses et heureuses années.

Marc Roth

Ehrung eines Berner Biochemikers

Am 3. Mai verlieh die Universität de Paris 7 Prof. Dr. *Ernst F. Lüscher*, Bern, in feierlicher Zeremonie den Titel eines Ehrendoktors.

Prof. Lüscher ist in Fachkreisen seit langem bekannt als Pionier auf dem Gebiet der Biochemie der Blutplättchen (Thrombocyten). Seine Grundlagenforschungen sind auch für die Medizin von eminenter Bedeutung.

Die arterielle Thrombose, oft gepaart mit Herzinfarkt, gehört zu den häufigsten Todesursachen in den Industriestaaten. Es ist unbestritten, dass die Blutplättchen, welche durch Bildung dichter Aggregate, welche Gefässverletzungen abzudichten vermögen, für die primäre Blutstillung essentiell sind, auch zu diesem pathologischen Prozess entscheidend beitragen. Neuerdings wird auch postuliert, dass sie durch die Abgabe mitogener Stoffe wesentlich für die Bildung arteriosklerotischer Primärläsionen sind. Die Berner Gruppe von Prof. Lüscher beschäftigt sich seit 1951 mit der Biochemie der Blutplättchen. Ihre wesentlichen Beiträge lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- die Plättchen, die kernlose Fragmente der Megakaryozyten darstellen, weisen einen aktiven Energiestoffwechsel auf, der für ihre Funktion wesentlich ist.
- Das Gerinnungsferment Thrombin ist einer der wesentlichen Aktivatoren der Blutplättchen und regt sie in Mengen, die zur Fibrinbildung kaum ausreichen, zur Aggregation und zur Freisetzung gewisser Inhaltsstoffe an. Die Wirkung zahlreicher Proteasen auf die Plättchen ist systematisch studiert worden. Diese Arbeiten bilden die theoretische Grundlage für die heute oft praktizierte Defibrinierungstherapie mit Schlangengiftproteasen.
- Zu den freigesetzten Stoffen gehört ADP, das seinerseits die Plättchen aggregiert.
- Ca. 15 % der Proteine der Blutplättchen bestehen aus einem kontraktilen Material, das dem Actomyosin des Muskels sehr ähnlich ist. Dieses «Thrombosthenin» war das erste eingehend charakterisierte kontraktile Protein nicht-muskulärer Warmblüterzellen. Es ist für die Plättchenfunktion essentiell und bewirkt u. a. die Gerinnselretraktion.
- Unter den freigesetzten Substanzen findet sich ein Heparinneutralisierender Faktor, der erstmals eingehend charakterisiert wurde.
- Gewisse Immunkomplexe, darunter aggregiertes Immunglobulin G, aktivieren die Blutplättchen entweder direkt oder unter Beteiligung des zweiten (Properdin-) Weges der Komplementaktivierung.
- Die Aktivierung der Plättchen ist die Folge der Mobilisierung intrazellulärer Ca^{2+} -Ionen: der Einstrom von Ca^{2+} aus dem

Aussenmedium ist Folgeerscheinung und nicht Ursache der Aktivierung.

- Zyklisches AMP in Anwesenheit einer Proteinkinase hemmt die Plättchenaktivierung durch Stimulierung einer «Kalziumpumpe», die Ca^{2+} -Ionen aus dem Zytoplasma entfernt. Dies erklärt die Wirkung der besten heute bekannten Aggregationshemmer, die Aktivatoren des cAMP-synthetisierenden Enzyms sind.
- Der Rezeptor für den für die Blutstillung essentiellen «von Willebrand-Faktor» (ein Plasmaprotein) ist ein integrales Membranglykoprotein.

Prof. Lüscher (geb. 1916), ein waschechter Berner, ist Inhaber einer Professur ad personam des Schweizerischen Nationalfonds mit Sitz in zwei Fakultäten (med. und phil. nat.) und Direktor des Theodor-Kocher-Institutes der Universität Bern. Er war einer der Mitbegründer der «European Thrombosis Research Organization», deren Präsident er heute ist. Von 1975 bis 1978 war Prof. Lüscher Präsident des Stiftungsrates des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Er ist Inhaber des Otto-Nägeli-Preises (1965). (Vgl. die Adresse zum 60. Geburtstag in *CHIMIA* 30 [1976] 436).

Veranstaltungen

Inland

Biozentrum Basel, Kolloquium: 18.6.1979: Dr. K. Bloch (Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Massachusetts), The sterol molecule, evolution and membrane function. – 25.6.1979: Dr. W. Franke (Krebsforschungsinstitut Heidelberg), Cytoskeletal structures and membranes. – 2.7.1979: Dr. F. Stahl (Institute of Molecular Biology, University of Oregon, Eugene), Promotors for generalized recombination (jeweils um 16.00 Uhr, Raum 102, Klingelbergstrasse 70).

Berner Chemische Gesellschaft: 4.7.1979: Prof. Dr. H. J. Bestmann (Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg), Untersuchungen an Pheromonen. Ein Beitrag zum Problem der chemischen Sprache der Natur (um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern).

Chemische Gesellschaft Freiburg: 26.6.1979: Prof. Dr. P. Wachter (Laboratorium für Festkörperphysik, ETH-Hönggerberg, Zürich), Valenzfluktuation in 4f-Systemen (um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Freiburg [Pérolles]).

Chemische Gesellschaft, Zürich: 20.6.1979: Prof. Dr. H. Schmidbaur (Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München), Neue phosphororganische Liganden und ihre Edelmetallkomplexe. – 27.6.1979: Prof. Dr. C. A. Grob (Institut für Organische Chemie, Universität Basel), Stereoselektive Kontrolle bei Solvolysereaktionen. – 4.7.1979: Dr. W. Hug (Institut für Physikalische Chemie, Universität Freiburg), Vibratorische Raman Optische Aktivität. – 11.7.1979: Prof. Dr. J. Villiermaux (Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire des Sciences du Génie chimique, Nancy), Micromixing Phenomena in Continuous Stirred Reactors (jeweils Mittwoch, 17.15 Uhr, Hörsaal 15-G-19, Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstr. 190).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich: 14.6.1979: Dr. R. Fritsche (Ernst Leitz Wetzlar GmbH), Autofocus-Systeme. – 28.6.1979: Dr. Ing. K. Wellendorf (Dr. Ing. Rudolf Hell GmbH, Kiel), Digitale Verarbeitung von Farbbildern für graphische Zwecke. – 12.7.1979: Dr. J. Verelst (Agfa-Gevaert NV, Mortsel), Im Tageslicht verarbeitbare Photomaterialien für graphische Zwecke (jeweils um 17.15 Uhr, Hörsaal NO C2, Clausiusstrasse 26).

4th International IUPAC Symposium on Mycotoxins and Phycotoxins

by International Union of Pure and Applied Chemistry Lausanne, 29–31 August 1979

Further informations:

IUPAC, Case postale 88, CH-1814 La Tour-de-Peilz

Ausland

Sonderreise zum CRE/MER nach Berlin

Vom 1.–3. Oktober 1979 findet der zweite Internationale Recycling Congress CRE/MER in West-Berlin statt.

Einmal alle vier Jahre bietet er dem Fachmann einen umfassenden Überblick über die Entwicklungen der letzten Jahre und sorgt erneut für fachspezifische Kontakte mit einem weltweiten Informationsaustausch.

Das Schweizer Programm-Komitee, welches unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Widmer, ETH-Zürich, steht, hat in Zusammenarbeit mit dem Reisebüro Kuoni AG eine Sonderreise nach Berlin organisiert.

Anmeldungen und Auskünfte:

C.D. Herrmann, Postfach 511, 8021 Zürich, Tel. 01/441241

Buchbesprechungen

Advances in Biochemical Engineering

Vol. 10, Immobilized Enzymes I. T.K. Ghose, A. Fiechter, N. Blakebrough. 1978, 48 fig. 14 tables, IX + 177 pages. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York. Cloth DM 68.–.

Im neuen Band der bekannten Reihe *Advances in Biochemical Engineering* wird von fünf anerkannten Fachleuten das Gebiet der auf Trägermaterialien immobilisierten Enzyme aus verschiedenen Gesichtspunkten behandelt. Diese schon länger bekannte Technik ermöglicht einen kontinuierlichen Betrieb, ohne dass das Enzym mit dem Produkt verlorengeht oder abgeschieden werden muss. Die Arbeitsweise hat viel mit dem bei der heterogenen Katalyse in fluiden Medien angewandten Vorgehen gemeinsam. Nach einer ausführlichen Beschreibung der Grundsätze von Bau und Betrieb der diesbezüglichen Reaktoren wird auch auf die Technik des Fixierens und auf deren industrielle Anwendung eingegangen, obwohl letzterer noch nicht der grosse Durchbruch gelungen ist. Es scheint, als ob die Betriebskosten immer noch zu hoch sind. – Mit insgesamt über 500 Literaturangaben gewährt der Band allen, die auf diesem interdisziplinären Gebiet interessiert sind, einen guten Einblick. W. Richarz

Synthetic Reagents

Vol. 3, Edited by J.S. Pizey. 447 pages. Ellis Horwood Limited, Chichester 1977. Fr. 117.–.

Im 3. Band dieser jungen, auf Fortsetzung bedachten Reihe werden vier, für synthetisch-organische Transformationen nützliche Reagentien besprochen: Diboran, 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon, Jod und Bleitetraacetat. In Anlehnung an *Organic Reactions* werden im wesentlichen Anwendungsbreite, Regio- und Stereoselektivität, ergänzt durch Arbeitsvorschriften, dargestellt. Alles wird belegt durch umfangreiche Literatursammlungen, die bis 1975 reichen.

Wer sich rasch über die erwähnten Reagentien informieren will, nimmt diesen Band, der seinen Platz vorwiegend in Chemie-Bibliotheken finden dürfte, gerne zur Hand. R. Keese

Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. 1979 Edition. 41 pages; US\$ 7.50. Available from Pergamon

Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford OX3 OBW, UK or through booksellers.

The new edition updates the 1973 edition. It has also been published in *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 50, No. 1, January 1979. The new edition is not greatly changed from the earlier editions, but many minor corrections have been incorporated as a consequence of decisions by relevant bodies both within IUPAC and on the broader international scientific stage. *Red.*

Inorganic Chemistry Concepts

Vol. 1: Lasers and Excited States of Rare Earths. By *R. Reisfeld* and *C. K. Jørgensen*. VIII + 226 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Bound DM 64.-.

Das vorliegende Werk eröffnet eine neue Buchreihe mit dem Titel "Inorganic Chemistry Concepts". Das Thema des 1. Bandes betrifft ein hochaktuelles Gebiet der anorganischen Chemie. Seit den ersten Rubin-Laser-Experimenten im Jahre 1960 haben systematische Untersuchungen zum Auffinden von Lasersystemen geführt, welche di- oder trivalente Ionen der seltenen Erden enthalten. Eines der spektakulärsten Ergebnisse war dabei die Entwicklung eines Neodym-Lasers, welcher dank seiner ausserordentlich grossen räumlichen und zeitlichen Energiebündelung in der Lage sein könnte, Kernfusionsreaktionen auszulösen. Im ersten Kapitel werden zunächst ausführlich die Absorptions-Spektren der Ionen der seltenen Erden und des Uranyl-Ions beschrieben. Dann werden die zum Verständnis des Laser-Effekts nötigen physikalischen Grundlagen zusammen mit vielen Beispielen gegeben. Die beiden folgenden Kapitel sind grundsätzlichen Betrachtungen zur chemischen Bindung der Lanthaniden und der Energieübertragung zwischen Ionen gewidmet. Der nephelauxetische Effekt, die Photoelektronen-Spektren, die Intensität von hypersensiblen Übergängen sowie die Energieübertragung in Gläsern werden ausführlich besprochen. Das letzte Kapitel gibt einen Ausblick auf Anwendungsmöglichkeiten der Lanthaniden-Laser in so verschiedenen Gebieten wie der Kernfusion, der Holographie oder der Teleinformatik; abschliessend wird noch die Spektroskopie von verdichteter Materie mit derjenigen von einzelnen Atomen verglichen.

Das vorliegende Werk wendet sich gleichermassen an den Chemiker, den Physiker und den Spektroskopiker, die darin nicht nur eine Fülle theoretischer und experimenteller Daten finden, sondern auch eine bemerkenswerte Bibliographie (726 Zitate), welche die Literatur bis Anfang 1977 berücksichtigt.

J.-C. Bünzli

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Sc, Y, La-Lu-Seltenerdelemente. Teil B 6: Sc, Y La und Lanthanide. XVI + 182 Seiten + 4 Fig. Hauptredakteur: *H. K. Kugler*. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1978. Gebunden DM 495,-.

Die Bearbeitung der «Seltenerdelemente» ist offenbar am Gmelin-Institut in vollem Gang. In letzter Zeit sind verschiedene Bände in rascher Folge erschienen. Im vorliegenden Band B 6 wird die im Band B 5 begonnene Beschreibung «Darstellung von Isotopen des Sc, Y, La und der Lanthaniden» fortgesetzt. Im ersten Kapitel werden die instabilen Isotope der Elemente Eu bis Lu behandelt. Radiochemische Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung der Isotope des Sc, Y, La und der Lanthaniden werden im Kapitel 2 beschrieben, während das dritte Kapitel dem chemischen Verhalten der Elemente gewidmet ist. Die Literatur ist bis Ende 1976 ausgewertet. Der Band B 6 wird sicher für alle Radiochemiker von grossem Wert sein.

H. Güdel

Die Basler Heirat. Geschichte der Fusion CIBA-GEIGY

Von *Paul Erni*. 425 Seiten. Buchverlag der Neuen Zürcher Zeitung, Zürich 1979, broschiert, Fr. 23.80.

Ein einmaliges Buch, das auf ca. 160 Seiten die Geschichte der Fusion zweier annähernd gleich starker Chemie-Konzerne erzählt und diesen Text mit einer 230seitigen Chronik mit Dokumenten und Photographien belegt.

Vor Beginn der Lektüre möchte man wissen, wer der Autor ist. Die Antwort findet man auf der letzten Seite 425. *Paul Erni* (geb. 1917), Rechtsanwalt, trat 1947 in die Dienste der CIBA, arbeitete in verschiedenen ausländischen Niederlassungen und leitete ab 1960 bis zur Fusion (Ende 1970) das photochemische Geschäft der CIBA. In der CIBA-GEIGY betreute er bis 1977 das Ressort Information und Promotion. Der Autor ist somit ein Insider, war zudem ein enger Vertrauter des damaligen CIBA-Direktors Dr. *R. Käppeli*, hat fast alles selber miterlebt und hatte Zugang zu allen gewünschten Dokumenten.

Der Rezensent ist zu einer kritischen Würdigung des Buches nicht in der Lage, auch kann hier keine noch so kurze Zusammenfassung von Ernis wirtschaftshistorischer Studie versucht werden. Dies aber kann gesagt werden: Die Lektüre des ersten Teils des Buches ist spannend wie die eines Romans. Aus der Chronik kann dann jeder das herauspicken, was ihn noch besonders interessiert. Ausser Ernis leicht lesbarem Stil ist der Grund für die Spannung wohl die Tatsache, dass nicht einfach Geschehnisse chronologisch aneinandergereiht werden, dass vielmehr die Akteure bei ihrem Handeln gezeigt werden. Namen, die der Aussenstehende zwar seit Jahren gelesen und gehört hat, werden zu Menschen, die wir Wirtschaftsgeschichte machen sehen. Vom ersten vorsichtigen Gedankenaustausch über eine Zusammenarbeit der Firmen 1968 bis zu den entscheidenden Beschlüssen der beidseitigen Generalversammlungen Ende 1970 erlebt der Leser mit, wie all die unzähligen Probleme gelöst und alle Widerstände und Schwierigkeiten überwunden wurden. Nicht nur juristische Klippen, wie z.B. das Antitrustgesetz der USA, mussten legal umschifft werden, auch menschliche Probleme bei den Mitarbeitern und ihrer Hierarchie und schliesslich die heikle Wahl des ersten Generaldirektors waren gütlich zu regeln. Erstaunlich ist die grosse Offenheit, mit der hier Dinge, die sonst in den Direktionsarchiven sorgfältig verschlossen und behütet werden, dem Leser dargelegt werden.

Wenn auch eine Fusion, wie die beschriebene, von einzelnen Persönlichkeiten gemacht wird, so scheint sie hinterher doch irgendwie als fast unvermeidlich. Und dem Leser steigt die grosse, von Erni gar nicht angeschnittene Frage auf: Quo vadis, freie Wirtschaft, mit deinem Konkurrenzdruck, der zu ständiger Produktionssteigerung und damit auch zu immer grösseren Zusammenschlüssen unter Eliminierung Kleinerer führt? Bange Frage jedes Liberalen, die noch kein Futurologe ganz befriedigend beantwortet hat.

Heute wird über die «Multis» viel geschrieben; hauptsächlich verdammend, selten lobend. Wer sich über ihre sozio-politische Rolle ein Urteil erlaubt, sollte auf alle Fälle nicht an Ernis aufschlussreichem Buche vorbeigehen. Im übrigen wird es jeden Schweizer Chemiker, sei er in Industrie oder Forschung tätig, interessieren.

Warum hat der Autor seinem Buch den Titel «Die Basler Hochzeit» gegeben, zumal es fraglich bleibt, welche Firma Braut und welche Bräutigam war? Vermutlich, um seinen Bruder, den bekannten Graphiker und Maler *Hans Erni* zu den beschwingten, allegorischen Illustrationen anzuregen, mit denen das Buch geschmückt ist.

«Die Basler Heirat» wird übrigens auch in französischer und in englischer Sprache herausgegeben.

H. Nitschmann

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen



ACHEMA-Ausstellerberichte

Dierks & Söhne, D-4500 Osnabrück

Vertretung Schweiz: V. Utzinger AG, 5742 Kölliken

V 100

Aus der Reihe der bewährten DIOSNA-Universalmischer für den Einsatz im Chemie-Bereich, zum Mischen von Pulvern, Granulaten sowie fließfähigen Pasten und Flüssigkeiten wird die Grösse V 100 mit 100 l Gesamtinhalt gezeigt. Diese Maschinenart ist in 9 Baugrößen von 25 bis 1600 l Gesamtinhalt lieferbar.

P 100

Seit Jahren als Spezial-Ausführung für die Pharmazeutische Industrie bekannt, der DIOSNA-Pharmamischer. Er wird vorwiegend zur Feuchtgranulation von Tablettenmassen eingesetzt. Die gezeigte Grösse P 100 hat einen Gesamtinhalt von 100 l und wird für die Feuchtgranulation mit Chargengrößen von 35 bis 50 kg eingesetzt. Als Neuheit ist der gezeigte Mischgranulator mit einer Diosna-Boots-Mixing-Probe ausgestattet. Dieses ist ein Überwachungssystem zur Ermittlung des Endpunktes beim Feuchtgranulieren. Eine mit einem System von Dehnungsmessstreifen ausgerüstete Mess-Sonde ragt in die granulierende Masse und meldet die fortschreitenden Änderungen der Korngrösse, Materialdichte und des Fließwiderstandes als elektrische Signale an die Mess- und Auswertungs-elektronik. Die Zusammenfassung dieser 3 Größen ergibt eine echte Kennzeichnung des jeweiligen Zustandes des Feuchtgranulates. Die erfassten Werte werden zur Wiederholung des «Endpunktes» gleicher Granulierungen herangezogen. Dadurch werden Fehlchargen vermieden und

Schwankungen Wichtiger Prüfwerte stark reduziert.

P 400 A

Dieser Diosna-Pharma-Mischer mit 400 l Gesamtinhalt zeigt die Bauart der grösseren Mischer dieser Baureihe. Darüber hinaus wird demonstriert, in welchem Umfang besondere Kundenwünsche bei der endgültigen Maschinenausführung berücksichtigt werden können.

Diosna-Pharmamischer werden in 8 Baugrößen von 25–1000 l Gesamtinhalt geliefert.

Halle 6, Stand E 21

Leserdienst 34

E. Schiltknecht, 8625 Gossau

Die auf das Gebiet der Strömungs- und Feindruckmessung spezialisierte Firma E. Schiltknecht, zeigt an ihrem Stand verschiedene neu- und weiterentwickelte Präzisionsinstrumente.

Präzisions-Mikromanometer mit Projektionsablesung, type 612/633

Die nach dem Prinzip von Betz arbeitenden Differenzdruckmanometer sind in 4 Messbereichen lieferbar: 300/1000/13540 mm

WS, 1000 mm Hg, bzw. 30/100/1330 mbar. Dank der grossen Genauigkeit von 0,02 % sind diese Eichgeräte besonders geeignet für genaueste Labormessungen und für die Produktionskontrolle von Betriebsmanometern, spezielle Ausführungen für sehr hohe statische Drücke bis 300 atü wurden für die periodische Nacheichung von Druckmesswertwandlern in Transitsgasleitungen entwickelt.

Tragbares elektronisches Mikromanometer für Differenzdrucke von 10^{-4} bis 10^3 mm WS, type 6060

Dieses hochempfindliche Manometer dient speziell der Messung von sehr kleinen Druckdifferenzen. Das benötigte Gasvolumen für Endausschlag beträgt nur 10^{-3} cm³, so dass eine fast trägheitslose Anzeige erreicht wird (folgt Druckschwankungen bis 200 Hz). Auch wenn die Druckentnahme über lange, dünne Leitungen erfolgt, wird eine momentane Anzeige erreicht. Ein elektrischer Ausgang dient zur Weiterverarbeitung der Messung. Das Gerät ist mit einem Linearisierteil ausgerüstet, was eine lineare Anzeige der Strömungsgeschwindigkeit bei Verwendung einer Stausonde erlaubt.

Mikro-Mini-Air® das kleinste Flügelradanemometer der Welt, type 624a-m/1

Zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit in Luft und Wasser bei besonders kleinen Strömungsquerschnitten dient das neue Mikro-Mini-Air. Der Messkopfdurchmesser der neuen Zylindersonde beträgt nur 15 mm. Die trägheitslose Anzeige ist linear und unabhängig von der Dichte, so dass auf Korrekturkurven verzichtet werden kann. Die Messbereichsspanne geht von 0,5 bis 80 m/s für Luft, bzw. 0,03 bis 10 m/s für Wasser. Eine spezielle Einfahrvorrichtung erlaubt das Einfahren der Flügelradsonden in Versorgungsleitungen ohne Betriebsunterbrechung. Die neue flexible Sonde erleichtert die Messung an schwer zugänglichen Stellen.

Halle 1a, Stand A 18

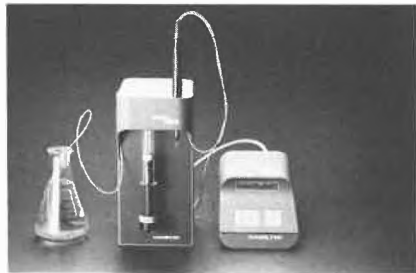
Leserdienst 35

Hamilton Bonaduz AG, 7402 Bonaduz

Hamilton Bonaduz AG, Schweiz, stellt zur ACHEMA 1979 das neuartige micropro-



cessorgesteuerte Dilutor/Dispensor-Gerät mit integriertem Ventiltrieb vor – den Microlab® M.



Diese Neuentwicklung zeichnet sich vor allem durch einfache Handhabung, extreme Vielseitigkeit und durch die, bei Hamilton-Geräten sprichwörtliche Reproduzierbarkeit und Genauigkeit aus! Die Dosier- und Verdünnungseinheit beinhaltet einen Hochleistungs-Schrittmotor mit hoher Auflösung und einen Synchronmotor angetriebenen, leicht auswechselbaren Ventilblock. Diese Einheit ist standardmässig mit einer integrierten Computerschnittstelle EIA RS 232C ausgerüstet. Mit dem Microlab® M können Hamilton Präzisionspritzen von 50 µl bis 25 ml Gesamtvolumen verwendet werden. Dieses aussergewöhnliche Gerät wird durch eine externe Kontrolleinheit mit Tastenfeld und Anzeige angesteuert. Bis zu 99 verschiedene Programme, enthaltend bis zu 384 individuelle Volumenschritte oder algebraische Klammerfunktionen, können permanent gespeichert werden. Der Speicher ist batteriegepuffert. Die algebraische Eingabe erlaubt die Programmierung des Instrumentes als Verdünnungsgerät mit einem Luftpolster zwischen der Probe und dem Verdünnungsmedium. Der Microlab® M kann dank seiner einfachen Programmierung sehr vielseitig als Verdünnungsgerät, Mehrfachdosierer, Transferpipette, kontinuierlicher Dosierer und zu vielen anderen Zwecken eingesetzt werden. Diese Neuentwicklung stellt die logische Weiterentwicklung des bekannten Microlab® P dar.

Halle 6 III, Stand J 19 Leserdienst 40

Willy A. Bachofen AG, 4005 Basel

An unserem Stand zeigen wir einen repräsentativen Querschnitt unseres Fabrikationsprogrammes.

Dyno-Mill®

Erste horizontale, kontinuierlich arbeitende Rührwerkskugelmühle zur Dispergierung und Feinst-Nassmahlung in völlig geschlossenem System von sehr leichtflüssigen bis hochviskosen, pumpfähigen Suspensionen. Sämtliche materialberührten Teile sind leicht auswechselbar.

Baugrösse von 0,6 bis 250 Liter. Neu im Programm Maschinen mit Variator. Labormaschinen jetzt auch mit Gleitringdichtung lieferbar.

Die Dyno-Mill ist nun seit 10 Jahren in allen Bereichen der Chemie in über 50 Ländern eingeführt.

Turbula®-Schüttelmischer. System Schatz Hochwirksamer Schüttelmischer. Mischt zwangsläufig dank der dreidimensionalen Umstülpkinematik nach Ing. P. Schatz. Verwendung in allen Bereichen der chemischen Industrie. Seit einiger Zeit auch mit Erfolg in der Metallpulver-Industrie im Einsatz.

Maschinengrößen von 2 bis 500 Liter.

Pilot-Plant Typ 602

WAB-Vakuumrotationsverdampfer für kontinuierlichen und diskontinuierlichen Betrieb. Verdampferkolben von 20 Liter. Sämtliche materialberührten Teile sind aus Glas. Leichte Montage ohne Spezialwerkzeuge. Lieferbar in normaler- und geschützter Ausführung.

WAB-Schlauchpumpen LP-A

Vielseitig einsetzbare Schlauchpumpe. Lieferbar mit und ohne Antrieb.

Neu im Programm: LP-A Pumpen mit Antrieb und Auswechselbarkeit im Baukasten-System mit Zahnradschläuchen und Impellerpumpen.

Halle 6, Stand F 5

Leserdienst 41

Eberhard Hoesch & Söhne, D-5160 Düren

Vertretung Schweiz: V. Utzinger AG, 5742 Kolliken

- Hoesch-Pressfilterautomat Typ P 3–32.
- Hoesch-Grosskammerfilterpresse mit oberer Plattenaufhängung und integrierter automatischer Tuchwäsche, Format: 1500 × 2000 mm.
- Hoesch-Rührwerke in verschiedenen Größen und Ausführungen sowie diverse Rührelemente.
- Gusserzeugnisse für die chemische Industrie.

Halle 8, Stand GH 8–10 Leserdienst 42

Feco GmbH, D-2000 Norderstedt

Vertretung Schweiz: V. Utzinger AG, 5742 Kolliken

Es werden Maschinen und Einrichtungen für die Lagerung, Förderung und Dosie-

rung von Schüttgütern und Flüssigkeiten gezeigt. Von den Exponaten verdienen als Neuheiten besondere Erwähnung:

Für die Dosierung von insbesondere viskosen und pastösen Flüssigkeiten steht nunmehr die bewährte FECO-Kreiskolbenpumpe mit einer zusätzlichen Dosiereinheit zur Verfügung, die bisher übliche Volumenzähler überflüssig macht. Die Pumpe ist mit einem Impulsgeber versehen, und es werden entsprechend der Pumpendrehzahl Impulswandler mit nachgeschaltetem Impulszähler gegeben. An diesem Impulszähler können gewünschte Litermengen abgelesen bzw. über einen zusätzlichen Vorwählzähler eingegeben werden. Nach Erreichen der gewünschten Literzahl erfolgt eine automatische Abschaltung der Pumpe. Das System arbeitet mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 1\%$.

In der Abteilung Schüttguttechnik wird erstmals auf der ACHEMA eine neuartige Sackentleermaschine vorgestellt. Es handelt sich um eine Maschine zum Entleeren bis maximal 200 Säcke/h. Die Entleerung der Säcke erfolgt staubfrei und vollautomatisch. Die Leersäcke werden einer angeschlossenen Leersackpresse zugeführt, das Produkt über mechanische bzw. pneumatische Förderanlagen weitergeführt.

Mit der Vorstellung dieser Neuheiten geht FECO konsequent den eingeschlagenen Weg weiter, Produkte für die Rationalisierung des Materialflusses zu schaffen, die in technischer und preislicher Hinsicht auch für die kleinere und mittelständische Industrie interessant sind.

Halle 6, Stand J 23

Leserdienst 43

Pamasol AG, 8808 Pfäffikon

Pamasol zeigt das bereits international bewährte Angebot, das eine und andere Gerät ausgebaut und verbessert, sowohl technisch wie ästhetisch. Und selbstverständlich führen wir auch einige Neuerungen vor, keine Aerosol-Revolutionen, aber entscheidende Neuerungen, welche die Aerosol-Industrie wieder ein Schritt vorwärts bringen.

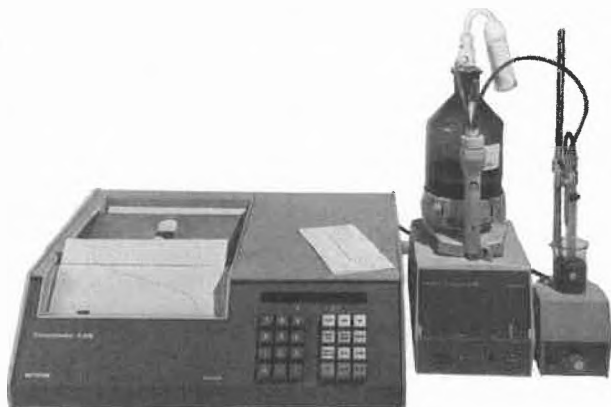
Halle 3, Stand A 1

Leserdienst 44

Metrohm AG, 9100 Herisau

Metrohm zeigt an der ACHEMA 79 eine ganze Reihe von Geräten für die verschiedenen elektrochemischen Methoden und Verfahren in Labor und Betrieb. Der eine Schwerpunkt liegt auf den beiden «klassischen» Gebieten Polarographie und Potentiometrie: es werden hier die durch Neuentwicklungen erweiterte VA-Geräte-reihe, bzw. das mikroprozessorgesteuerte Titriergerät Titroprocessor E 636 gezeigt. Der andere Schwerpunkt liegt auf der Automatisierung der Laboranalysen: hier werden der neue Probenwechsler E 624 sowie der Rancimat E 617, ein Gerät zur selbständigen Bestimmung der Oxidations-





stabilität öl- und fetthaltiger Substanzen vorgestellt.

Komplette VA-Gerätereihe

Die grosse Reihe von Metrohm-Geräten für die Voltam(pero)metrie ist durch mehrere neue Geräte (*) erweitert worden und umfasst nun unter anderem:

- Polarecord E 626 *
Dieser neue Kompaktpolarograph mit eingebautem Linienschreiber ist in idealer Weise auf die Anforderungen in der anspruchsvollen (Routine-)Analytik und in der Ausbildung zugeschnitten.
- Polarecord E 506
Dieser bewährte, kompakte Polarograph mit eingebautem Linienschreiber ist das universelle Basisgerät für alle elektrochemischen Aufgaben und Fragestellungen in der Forschung und in der Analytik
- VA-Detektor E 611
Ein potentiostatisch arbeitendes, hochempfindliches 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 der Wünschen des Elektrochemikers; er ermöglicht, die modernen und leistungsfähigen Dreiecksspannungstechniken («zyklische Voltammetrie») auf einfache Weise durchzuführen.
- VA-Controller E 608
Das zentrale Steuer- und Kontrollgerät für vollautomatisierte polarographische und (invers)voltammetrische Einzel- und Serienanalysen (alle Analysenschritte inkl. Steuerung der automatisierten Elektrode und der selbständig durchgeführten Wiederholungen und Aufstockungen).
- VA-Timer E 621 *
- VA-Switchbox E 639 *
Diese beiden Zusatzgeräte wurden für die «kleine» Automatisierung polarographischer/voltammetrischer Einzelanalysen entwickelt. Sie erlauben, auch hier die Vorteile der automatisierten Durchführung zu nutzen: Befreiung von Routine-

Handgriffen, Analysenresultate mit geringerer Standardabweichung und kleinerem Fehler.

- 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 automatisierten stationären Quecksilbertropfenelektrode ausgerüstet.
- Detektorzelle EA 1096
Die elektrochemische Detektion (ELCD) hat ihre Feuertaufe als hochinteressante Alternative zu herkömmlichen Detektoren in der (HP)LC hinter sich. Mit dem Modell EA 1096 wird hier eine ausgereifte Mikrozeile für alle (HP)LC-Systeme angeboten, mit dem die methodeneigenen Vorteile – hohe Nachweisempfindlichkeit (pg-Bereich), geringes Probenvolumen (μ l-Bereich), hohe Selektivität, geringe Investitionen – auch wirklich ausgenutzt werden können.
Polarographier-/Voltammetrierzellen, unter anderem:
- Makrozellen für Probenvolumina von einigen zehn ml.
- Mikrozeile EA 1102, mit der alle herkömmlichen Analysen- und Untersuchungstechniken in Probenvolumina von bloss 0,3...1,5 ml durchgeführt werden können.
Alle Elektroden für die moderne Polarographie und Voltammetrie, unter anderem:
Quecksilberelektroden, tropfende und stationäre, für manuellen und automatisierten Betrieb
Kohlelektroden (Glassy Carbon und Kohlepaste)
Filmelektroden
Edelmetallelektrode
Rotierende Festkörperelektrode (Elektroden-typ mit verschiedenen Kohle- oder Edelmetallscheiben)*
Bezugslektroden (Silberchlorid, Kalomel usw.)

Titroprocessor E 636

In diesem «Super-Titrator» stecken, synergistisch vereint, die Leistungen der bei-

den weltweit bekannten Metrohm-Geräte Titroprint ($\triangle$ Digital-Titrator) und Potentiograph ($\triangle$ Analog-Titrator). Alle Möglichkeiten, die die moderne Elektronik bietet, wurden wahrgenommen und konsequent in den Dienst des Analytikers gestellt. Der eingebaute, ungewöhnlich leistungsfähige Mikrorechner verleiht dem Gerät eine hohe «Intelligenz». Diese wird nicht bloss zur Bedienungs-erleichterung, sondern vielmehr zu leistungsfähigerer Messwerterfassung, Messwertaufbereitung und Datenausgabe benutzt. Der Titroprocessor E 636 setzt denn auch neue Massstäbe in der potentiometrischen Analytik (Peakerkennung, Peaktrennung, Auswertung usw.).

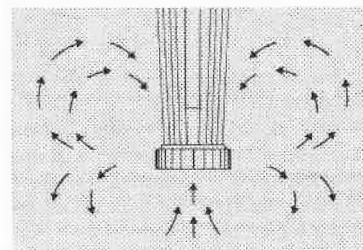
Aber auch die Bedienung ist aussergewöhnlich: Standardbedienungen wie Eichen, Routineanalysen, Resultatberechnungen usw., die durch manuelles schrittweises Erarbeiten mit den Tastaturen für Parameter und Operationen gewonnen und optimiert wurden, können durch Markieren entsprechender Felder auf eine Karte übertragen werden. Der Titroprocessor führt, nachdem er die angekreuzte Karte optisch gelesen hat, selbständig die programmierte Arbeit durch: qualifiziertes Laborpersonal wird so für andere als Routine- und Serienarbeiten freigesetzt.

Probenwechsler E 624

Dieser neue low-cost-Analysenautomat eignet sich hervorragend für alle jene einfacheren Routineaufgaben, in denen mehrere Bearbeitungsschritte mit kleinerem oder mittlerem Probenanfall kombiniert auftreten. Titrations in jeder bekannten Variante, Zugaben von Hilfslösungen, Wartezeiten und andere Operationen werden alle an einem einzigen Arbeitsplatz ausgeführt. Es können bis zu 10 Proben auf dem runden Probenträger gestapelt und dieser Bearbeitungsstation zugeführt wer-

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

den. Der Probenwechsler E 624 und das zugehörige Steuergerät E 643 beanspruchen nur sehr wenig Labortischfläche.

Rancimat E 617

Mit diesem Kompaktgerät kann die Oxidationsstabilität von öl- und fetthaltigen Substanzen auf einfache Weise, schnell, automatisch und präzise bestimmt werden. Die Qualitätsbeurteilung von Speiseölen und -fetten, von Nüssen usw., die Prüfung ihrer Haltbarkeit, die Kontrolle der Raffinationsprozesse usw. werden dank diesem Automaten überaus bequem durchführbar.
Halle 6 III, Stand 23-25 Leserdienst 53

BHS, D-8125 Peissenberg

Vertretung Schweiz: V. Utzinger AG, 5742 Kolliken

Ein bhs-Fallstrom-Flächenfilter mit Druckluftabreinigung durch Einzeldüsen. Das Filter arbeitet kontinuierlich und dient der trockenen Trennung von Staub und Gasen. Das Filter wird vorzugsweise zur Entstaubung von Heissgas eingesetzt, weil es hier entscheidende Vorteile bietet:

- Intensive Abreinigung der Filtertaschen durch Druckluftstoss mit einstellbaren Intervallen und regulierbarer Intensität,
- hohe Standzeit der Bespannung,
- keine bewegten Teile im Filterinneren,
- geringer Platzbedarf des Gerätes.



Das Filter ist Teil eines Gesamtbaukastens, der die Anpassung von Filterfläche und Gehäusematerial an jeden Bedarfsfall ermöglicht.

Ein BHS-Hochdruck-Venturi-Nassabscheider in der Ausführung als Pilotanlage, die zu Vorversuchen sowohl im BHS-Labor als auch beim Kunden eingesetzt werden kann.

Der Typ ist ein Überlauf-Venturi mit tangentialer Wasserzuführung und verstellbarer Düsenkehle zur Anpassung an den jeweiligen Bedarfsfall. Die ständige Be-

spülung der Trichterwand im Oberteil zum Verstellkonus hin verhindert Materialanbackungen und bringt gegenüber der Einspritzung in der Kehle erhebliche Vorteile.

Nach der Spülpumpe ist ein Durchflussmessgerät zur exakten Bestimmung der erforderlichen Wassermenge eingebaut. Das Schmutzwasser wird am Venturiunterteil abgezogen.

Nachgeschaltet ist dem Venturi ein Fliehkraft-Tropfenabscheider, der auf einen Kreislaufbehälter aufgesetzt ist. Mitgerisene Tropfen werden mit dem Frischwasser hier gesammelt und der Spülpumpe zugeführt.

Ein stabiler Rahmen erlaubt den Transport des Gerätes in jeder Lage.

Zum Gerät gehört ein Ventilator mit Rohrleitung (nicht ausgestellt).

Halle 8, Stand EF 11-12 Leserdienst 54

Schmizo, 4800 Zofingen

Unter diesem Motto zeigt das dynamische Schweizer Unternehmen Glasgerätebau in Vollendung.

Eine eigene Forschungs- und Entwicklungsabteilung ist mit Erfolg für Neuheiten und Verbesserungen verantwortlich.

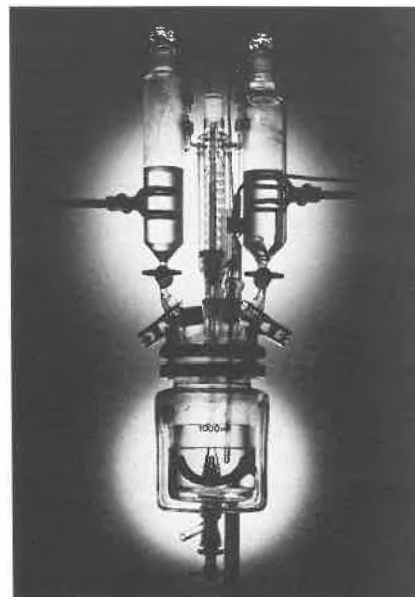
Das Schmizo-Planschliff-Reaktionskolben-Programm kann von sich behaupten, das wohl vielfältigste Reaktorenprogramm überhaupt zu sein.

Einfache Planschliffgefässe in drei Standard-Planschliffgrössen und 7 Grundformen, Doppelmantel-Planschliffkolben mit flachem oder rundem Boden oder die bewährten Doppelmantel-Reaktoren mit dem Bodenauslauf-Ventil ergänzen das Programm praktisch und sinnreich:

Neu im Programm sind die 3-Mantel-Reaktoren mit und ohne Bodenablass-Ventil. Eine ebenfalls interessante Neuheit bilden die neuentwickelten Bodenablassventile mit dem grösseren Durchlass. Zu diesem Reaktorenprogramm gehören selbstverständlich die passenden Deckel, die in jeder gewünschten Ausführung von Schmizo hergestellt werden. Eigens dafür entwickelte Verschluss-Systeme überzeugen in der Praktik.

Was ist ein Reaktorenprogramm ohne das passende Zubehörprogramm? Aus diesem Grunde bietet Schmizo aus eigener Fabrikation das bereits tausendfach bewährte ZRS-Programm an. ZRS – ein System von Stockthermometern, Temperaturmessfühlern und Gaseinleitungsrohren mit geschliffenem Stock. Mittels ZRS-Führungsrohren in gerader oder exzentrischer Ausführung lassen sich die Thermometer etc. beliebig in der Höhe sowie in der Eintauchachse verschieben. Das System ist zudem Gasdicht. Die Spezialfette Stirr-Öl und Vacu-Dest-Öl lösen auch knifflige Schmierprobleme im Laboratorium.

Kalorimetrie – die zukunftsweisende Untersuchungsmethode. Nebst den konventionellen Glasgeräten sehen sie am Schmi-



zo-Stand absolute Neuheiten in der Kalorimetrie.

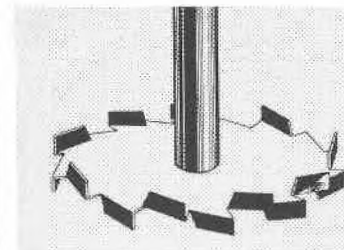
Sikarex-3 Sikarex wurde als adiabatisches Kalorimeter entwickelt, um Substanzen und Reaktionsgemische auf ihre Gefährlichkeit zu untersuchen sowie um Wärmetönungen unter isothermen und quasi-isothermen Bedingungen zu erfassen.

Tereca (Technisches Reaktions-Calorimeter)

Tereca erfasst Wärmetönungen von chemischen und physikalischen Prozessen. Dieses Kalorimeter ist so konzipiert, dass Messungen unter den von der Reaktionsvorschrift verlangten Bedingungen durchgeführt werden können, und somit sämtliche Bedingungen, die man an eine Labor, bzw. Betriebsapparatur stellt, erfüllt werden.

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 55

Unter dem Namen Pyro-Dest findet der Standbesucher einen Kompakt-Destillator für pyrogenfreies Wasser. Sämtliche Überwachungsfunktionen sind bei diesem äußerst preisgünstigen Gerät elektronisch über separat gesteuerte Kreise geschaltet. Lassen Sie sich einen Besuch am Schmizo-Stand nicht entgehen und informieren Sie sich unverbindlich über die Schmizo-Produkte.

Halle 6 I, Stand F 23

Leserdienst 56

Du Pont, D-6000 Frankfurt

Vertretung Schweiz: P. Bucher, 4054 Basel

Die Abteilung Analytische Instrumente von Du Pont wird ihr umfangreiches Produktprogramm von wissenschaftlichen Geräten für Analyse, Prozesskontrolle, Biochemie und klinische Chemie durch eine Reihe neuer Geräte weiter vervollständigen:

Thermoanalyse via Dialog-Computer

Von der Steuerung des Testablaufs bis hin zur Auswertung der Messwerte übernimmt der Computer die komplette Abwicklung. Das beginnt mit der Eingabe der Versuchsparameter samt ihrer zeitlichen Funktionen. Die Versuchsdurchführung wird vom Rechner gesteuert. Alle dabei anfallenden Werte werden gespeichert. Ein alphanumerischer Plotter erlaubt simultan oder nachträglich die graphische Präsentation. Der Dialog erfolgt über ein Bildschirmterminal. In dem 8 Millionen Bit Memory bleiben die Bedienungs- und Rechenprogramme gespeichert. Alle Du Pont Thermoanalysengeräte lassen sich von diesem 1090 Daten-System aus betreiben.

Hochdruck-Flüssigkeitschromatograph in Modulaufbau

Der preiswerte Chromatograph für Forschung und Routine besteht aus drei Mo-



dulen: Pumpenteil, beheizter Säulenraum und Detektor. Vom zugeführten Lösungsmittel, dem Probenaufgabesystem bis hin zum Detektor ist alles thermostatisiert.

Die Technik in Stichworten: Pumpenleistung 0,1 ... 10 cm³/min, bis 414 bar, Thermostat 35 ... 135°C, Filterphotometer mit automatischer Nullpunktkorrektur 254 ... 546 nm. Als weitere Detektoren stehen zur Verfügung: Differential-Spektralphotometer, Differential-Refraktometer und ein Infrarot-Detektor.

Steuer-Computer für die Thermoanalyse

Das Du Pont Thermoanalyse-System mit seinen Modulen wie Differential-Kalorimeter, Thermowaage und thermomechanischer Analysator wird zunehmend für Routineaufgaben eingesetzt. Der «R 90 Programmer» übernimmt dabei die gesamte Steuerung und Überwachung des Analysenganges. Bis zu neun Programme samt den dazugehörigen Betriebsparametern wie z.B. Aufheizgeschwindigkeit und Grenztemperaturen (von -100°C bis +1000°C) lassen sich einspeichern und auf Knopfdruck durchfahren. Mit einem Blick lässt sich das gewählte Programm und der gerade anliegende Betriebszustand auf der Konsole ablesen.

Gelchromatographie mit linearer Mol-Skala
Mit der Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie lassen sich jetzt an den neuen SiO₂-Säulen Polymere mit Molekulargewichten von 10² bis 4·10⁶ völlig problemlos auftrennen. Durch den Kunstgriff einer Doppelsäulenordnung erfolgt die Trennung logarithmisch-linear in Abhängigkeit vom Evolutionsvolumen bei dieser «Size Exclusion Chromatography». Dadurch kann die Retentionszeit – sie liegt unter 10 Minuten – direkt als Massstab für das Molekulargewicht benutzt werden. Die Zorbax®-Säulenfüllung ist volumenkonstant und druckstabil. Das definierte Porenvolumen weist eine sehr schmale Verteilungskurve auf.

1 Prozess-Hygrometer für 4 Leitungen

Im Analysator dient ein Schwingquarz als Fühler. Durch den hygroskopischen Polymerüberzug ändert sich die Frequenz des Quarzes in Abhängigkeit von der Feuchtigkeitsbelastung. Der Analysator mit allen Nebenaggregaten ist anschlussfertig in einem Schrank zum Einsatz in Freiluftanlagen untergebracht; wo nötig, auch mit einer Dampfheizung. Über den Messstellenumschalter lassen sich vier Gasleitungen oder zwei Lösungsmittel-Leitungen zyklisch überwachen. Einsatzgebiete sind: Feuchtigkeitsspurenmessung im ppm-Bereich in Erdgas, Sauer gas, Raffineriegasen und in Olefinen.

Halle 6 III,

Stand HJ 24-25

Leserdienst 58

Hosokawa Europe Limited

Vertretung Schweiz: V. Utzinger AG, 5742 Kolliken

Hosokawa Europe Limited wird bei Achema '79 einen neuen und verbesserten Pulver-Separator ausstellen, der in der Lage ist, bei feineren Schnittpunkten und mit grösserer Leistungsfähigkeit als andere Modelle zu produzieren. Dieser neue Separator, der Hosokawa Mikron-Super-Separator, wird bei Achema zum ersten Mal in Europa vorgestellt und im Betriebszustand ausgestellt.

Dem Separator schliesst sich der Flo-Metron an, ein gewichtsanalytischer Aufgeber mit automatischer Rückwirkung und Kontrollsystem für beispiellose Genauigkeit. Dazu kommt ein Beispiel des sehr erfolgreichen Hosokawa Mikrontrockners mit durchsichtigem Gehäuse zur Sichtbarkeit der Arbeitsmethode. Dieser Trockner erlangt wiederholten Erfolg auf allen Industriegebieten, wo er zur Produktion abgestufter trockener Pulver aus Paste oder Schlamm ohne zwischenzeitliche Handlung und in einem Apparat benutzt wird.

Halle 6, Stand B 20

Leserdienst 59

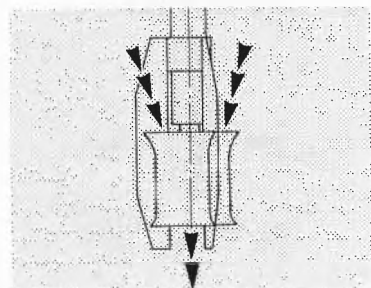
Gebr. Sulzer AG, 8401 Winterthur

Wirtschaftliche Nutzung von Prozesswärme in der chemischen Industrie

Bei der Herstellung von Ammoniak, Methanol, Äthylen usw. werden bedeutende Wärmemengen in Form heisser Prozessgase frei. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit der immer grösser werdenden Produktionsanlagen und zur Einsparung von Primärenergie sollte die anfallende Prozesswärme möglichst weitgehend genutzt werden, z.B. durch Erzeugen von Dampf für den Antrieb von Kompressoren oder Generatoren.

Dabei gewinnt ein hoher dampfseitiger Druck an Bedeutung durch den erreichbaren besseren Anlagewirkungsgrad. Konventionelle Wärmetauscher sind konstruktiv und auch wegen ihres Verdampfungsprinzips (Naturumlauf) deshalb nicht mehr geeignet.

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 57

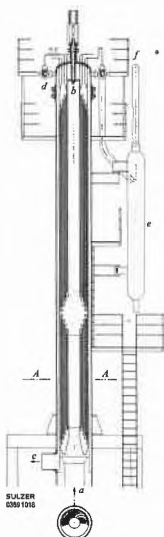


Abb. 1: Prozessgaskühler für hohe Drücke und Temperaturen, gebaut nach dem Sulzer-Einrohrverdampfer-Prinzip.

- a Gaseintritt
- b Gastemperatur-Regelventil
- c Gasaustritt
- d Speisewassereintritt
- e Wasserabscheider
- f Sattedampfaustritt

Sulzer hat schon vor 50 Jahren Einrohr-Dampferzeuger mit Zwangsdurchlauf für Kraftwerke und Industrieanlagen gebaut und seither laufend dem neuesten technischen Stand angepasst. Das Einrohrprinzip eignet sich besonders für hohe Drücke auch im überkritischen Bereich. Wärmetauscher mit Zwangsdurchlauf werden ausgelegt für hohe wasserseitige Drücke (z.B. 120–200 bar) und Leistungen von 50–200 MW. Sie ermöglichen auch bei grossen Anlagen die Beibehaltung des bewährten «Single-Train-Unit»-Prinzips, die Verbesserung des Wirkungsgrades und die Erhöhung der Anlagenverfügbarkeit (z.B. Prozessgaskühler nach Sekundärreformer bei APC Toulouse: acht Jahre lang 100%). So sind in verschiedenen französischen Anlagen zur Ammoniakgewinnung Sulzer-Komponenten wie Prozessgaskühler nach Sekundärreformer oder CO-Konverter, Synthesegaskühler, Rekuperationsketten zum Abkühlen der Gase aus den Primärreformern und Zusatzdampferzeuger im Einsatz und sorgen für rasches und zuverlässiges Kühlen der Gase, beispielsweise von 950°C auf 370°C bei 30 bar oder von 380°C auf 240°C bei 230 bar.

Halle 4, 5, 8/1

Leserdienst 64

Camag, 4132 Muttenz

Am Stand von Camag werden folgende Neuheiten präsentiert:

Camag Antizirkulare HPDC, ein neues Dünnschicht-Chromatographie Prinzip

Die antizirkulare Entwicklungstechnik ist eine interessante Variante der Hochleistungs-DC. Die mobile Phase wird der



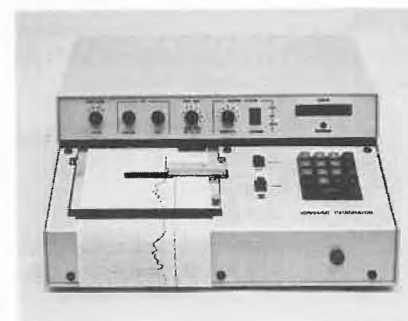
Schicht auf einer äusseren Kreislinie zugeführt, von wo aus sie zur Mitte strömt. Infolge dieser geometrischen Anordnung, ist die zur Mitte der Platte gerichtete Fließgeschwindigkeit konstant. Ausserdem ist diese Entwicklungsart extrem schnell. Bis zu 48 Proben lassen sich in 3–4 Minuten trennen.

Camag DC/HPDC Scanner nun auch mit Monochromator

Dieses Densitometer ist geeignet für konventionelle und für Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatogramme, sowohl für line-



are als auch für zirkulare. Nutzbarer Spektralbereich: 200–800 nm in den Messarten Absorption, Fluoreszenz und Fluoreszenzlösung. Das ganze Chromatogramm oder Teile davon werden nach Wahl der Messparameter automatisch ausgewertet, eine wesentliche Voraussetzung für den rationalen Einsatz der quantitativen DC.



Camag Elektrophorese Integrator

Der mikroprozessorgesteuerte Integrator wird an das Densitometer (CAMAC Elektrophorese-Scanner oder beliebiges Fremdgerät) angeschlossen. Er zeichnet Analogkurve und druckt automatisch Relativprozente, Grammprozente oder reine Integralwerte aus. Fraktionsgrenzen werden automatisch ermittelt und markiert, doch können beliebige weitere Fraktionsgrenzen von Hand gesetzt, sowie auch automatisch ermittelte nachträglich gelöscht werden.

Halle 6 I, Stand D 10–11 Leserdienst 65

Bopp & Reuther GmbH, D-6800 Mannheim

Erfassen von Menge und Durchfluss über Universalrechner mit Mikroprozessor

Der Rechner bietet vielseitige Möglichkeiten erweiterter Mess- und Regelaufgaben. So ist neben den bekannten Temperatur- und Druckumwertungen bei Flüssigkeiten und Gasen auch die Berechnung der Masse möglich. Unabhängig vom Typ der Geber wird dieses aus Volumen und Dichte errechnet und angezeigt.

Der Rechner ist für den eichpflichtigen Verkehr seitens der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) zugelassen.

Drücke von 1 bis 220 bar exakt abgesichert
Vorgestellt wird ein neues Sicherheitsventil mit pneumatischer Steuerung über einen fliegenden Differential-Doppelkolben für Belastungs- und Hubluft (Bauart 26a/bau-teilgeprüft).

Frei von zusätzlichen Reibungsanteilen reagieren solche Ventile besonders feinfühlig. Auch bei sehr geringen Ansprechdrücken sind – mit einer speziellen Steuerungseinrichtung – die Vorteile gesteuerter Sicherheitsventile gegeben. Für brennbare und giftige Medien wurde eine Ausführung mit Faltenbalg entwickelt.

Zähler für aggressive Flüssigkeiten

Zur Volumen- und Durchflussmessung auch von Säuren oder Laugen bis zu Drücken von 10 bar und Betriebstemperaturen von +60°C wird ein neuer Zähler nach dem Woltmann-Prinzip vorgestellt.

Der Zähler hat kein mechanisches Zählerwerk, sondern gibt mengenproportionale Impulse ab, die umgewertet werden können (Impulsgeber nach NAMUR Bauart IG 5).

Neue elektronische Wärmezähler

werden in zwei Ausführungen vorgestellt: für Wärmeverrechnung in Kleinanlagen (z.B. Wohnungen) und für grössere Anlagen.

Im Vergleich zu mechanischen Wärmezählern ist bei hoher Genauigkeit der Geräte der Wartungsaufwand gering.

Wasserzähler mit Kontaktwerk für Dosieranlagen

Das Kontaktwerk mit Reed-Röhre ist besonders zum Aufbau auf Mehrstrahl-Flügelradzähler in Nassläufer-Bauart geeignet.

Gegenüber früheren Ausführungen liegt hier eine preisgünstige und wartungsfreundliche Konstruktion vor.

Die Konzeption gestattet, den grossen Messbereich des Nassläufer-Zählers auch bei geringsten Impulswertigkeiten beizubehalten.

Halle 2, Stand DE 8-10 Leserdienst 66

A. Kahl, D-2000 Hamburg

Vertretung Schweiz: V. Utzinger AG, 5742 Kolliken

Fertigungsprogramm:

Planung und Errichtung kompletter Anlagen für die Aufbereitung und Verarbeitung von pulverförmigen und grobkörnigen Produkten in allen Industriezweigen. Zerkleinerungsanlagen, Sichter, Chargenmischer und kontinuierliche Mischanlagen für trockene und feuchte Produkte, Dosier- und Mischanlagen für Flüssigkeiten mit Trägerstoffen, Granulier- und Pelletierpressen (Strangpressen) für alle pressfähigen Produkte und Abfallstoffe, Trocknungs- und Kühlanlagen, elektronische Regeleinrichtungen.

Ausgestellte Maschinen:

Granulieranlage für pulverförmige und grobe Produkte

Rohstoffe, Fertigprodukte und Abfälle werden mit dem Kompaktiersystem: «Strangpresse mit horizontaler Scheibenmatrize» wirtschaftlich granuliert (pelletiert). Das Produkt wird von rotierenden Kollern durch ein Düsengitter = Matrize gedrückt, zu Strängen mit gleichmässigem Querschnitt geformt und in gewünschte Teillängen abgeschnitten. Das Verfahren besitzt durch die Vielzahl der Variationsmöglichkeiten bei den Presswerkzeugen den grössten Anwendungsbereich aller bekannten Methoden. Einsatzmöglichkeiten: für Rohstoffaufbereitung, Formgebung und Veredlung, Verschneiden mit Füllstoffen oder Abfällen, Aufbereiten von Abfällen für Recycling, Aufbereiten von Abfällen zur Verwertung und Beseitigung.

Dosier- und Mischanlage für Trägerstoffe und Flüssigkeiten

Anlage für das genaue Dosieren und homogene Vermischen von Flüssigkeiten mit pulverförmigen, körnigen und faserigen Trägerstoffen. Der Trägerstoff wird mit einer neuartigen Durchlauf-Zellenradwaage kontinuierlich gewogen. Die gewünschte Flüssigkeitsmenge (eine oder mehrere Flüssigkeiten) stellt man am Regelschrank in % ein. Das eingestellte Mischungsverhältnis wird durch elektronische Regelung auch bei Mengenänderung der Trägerstoffzufuhr automatisch konstant gehalten. Die Anlagen können in automatisierte Betriebsabläufe integriert werden, und es ist möglich, Rezepturen über Lochkarten oder andere Datenträger einzugeben.

Trommelmischer MA

Unsere MA-Mischer sind preisgünstige Schnellmischer mit kurzen Misch- und

Entleerungszeiten. Sie arbeiten nach dem Wirbelstromprinzip mit verstellbaren Mischwerkzeugen bei max. 60 % Füllungsgrad und besitzen eine sehr grosse Mischgenauigkeit bei geringem Kraftbedarf. Nutzinhalt: verschiedene Grössen 100–4000 l

Antriebsmotor: 2,2–37 kW

Mischzeit: 2–3 Minuten

Mischgenauigkeit: 1:100000

Entleerungsöffnung: bis 70 % der Mischbreite.

Randstreifenschneidemaschine EM1

Die Entsorgung und Weiterverarbeitung von kontinuierlich beim Saumbeschnitt von Flächenwaren anfallenden Bändern, (Folien, Papier, Textil, Metall) brachte in der Vergangenheit erhebliche Probleme, weil wegen der Vielzahl der spezifischen Materialeigenschaften kein Schneidgerät alle diese Materialien ohne spezielle Justage bei befriedigender Standzeit schneiden konnte. Speziell für diese Problematik wurde das neuartige Messersystem der EM1 entwickelt. Mit ihm können Justage die unterschiedlichsten Materialien zerschnitten werden: Stahlfolie, Kunststoffolie, feine Trikotgewebe mit einer Fadenstärke von 2 µm, gewebekaschierte Folie, Schaumstoffe usw.

Die EM1 kann mit 3 Messersystemen ausgerüstet werden, so dass gleichzeitig Materialien mit unterschiedlicher Schneidcharakteristik verarbeitet werden können. Unabhängig vom Gewichtsvolumen kann die Zuführgeschwindigkeit 150 m/min. und darüber betragen, auch bei statisch aufgeladenem Schneidgut.

Für ein anschliessendes recycling kann das Material ohne Verschmutzungen separiert und aufgefangen bzw. rückgeführt oder granuliert werden.

Die integrierte Abzugs- und Zuführeinrichtung wird automatisch mit den Produktionsgeschwindigkeiten synchronisiert.

Die Messerstandzeiten liegen je nach dem zu verarbeitenden Material im Bereich von 3000–7000 Betriebsstunden. Das Auswechseln des Messersystems ist sehr einfach und kann innerhalb weniger Minuten durch Betriebshandwerker vollzogen werden. Die EM1 ist aussergewöhnlich wartungs- und geräuscharm und benötigt wenig Energie.

Halle 7, Stand B 3-4 Leserdienst 67

Kontron AG, 8048 Zürich

Mit der digital gesteuerten Ultrazentrifuge TGA 50/65/75 ist ein hoher Stand an technischer Präzision erreicht worden:

- einfache Bedienung
- Automatic Programme für verschiedene Anwendungen
- genaue Reproduzierbarkeit
- zuverlässige Betriebssicherheit

Kontron vereinfacht nun mit praktischen Neuerscheinungen die täglichen Routinearbeiten in den verschiedenen Anwendungsbereichen.



TFT 45.6 Lipoprotein-Rotor:

Dieser neuentwickelte Titanrotor hat 40(!) Bohrungen für Standard 6.5 ml Röhrchen. Werden dickwandige Polycarbonatröhrchen benutzt (Füllmenge ca. 3 ml), entfällt das lästige Verschliessen der Röhrchen. Max. 240000 × g bei 45000 rpm



Zonal Zentrifugation ist jetzt einfacher!

Mit dem neuen, computerberechneten Kontron Zonalgradientenformer (Neuentwicklung) werden die aufwendigen mechanischen Gradientenformer überflüssig. Der Gradient ist der Radius-Volumen-Kurve von TZT 48/B-14 Rotoren (bzw. TZT 32/B-15 Rotoren) angepasst. So werden die Trennverhältnisse (Gradient linear zum Radius nun direkt vergleichbar mit analytischen Vorläufen in Schwenkbecherrotoren. Die Gesamtkosten für die Zonalzusatzeinrichtung werden durch diesen Gradientenformer und die neue stufenlos verstellbare Kontron Zonalgradientenpumpe (4–90 ml/min. vor- und rückwärts) sehr verbilligt.

Die bisher häufig auftretenden Undichtigkeiten der «rotating seal assemblies» und nachfolgende Feuchtigkeits-/Vakuumprobleme wurden durch konstruktive Veränderungen minimiert.

Neuartige «Cores» für reorientierende Gradienten ermöglichen es, Zonalrotoren auch im Stillstand zu Be- und Entladen (z.B. im Isotopenlabor oder biologischen Sicherheitslabor), der Lauf kann in jeder

TGA 50/65/75 ohne Zusatzeinrichtung durchgeführt werden. Serienmässiger Sanftanlauf und vorwählbares «Reor. Gradient»-Programm gewährleisten gute Trennung und verhindern die Durchmischung des Gradienten.

- Ideal für grosse Probenmengen
- Keine Verluste durch Wandeffekte

Kontron bringt aus eigener Entwicklung und Fabrikation eine komplett neue Serie UV-VIS Spektralphotometer auf den Markt. Die Kontron Uvikon-Serie zeichnet sich durch die folgenden Eigenschaften aus:

- Jedes System ist auf die Applikationen der Anwender optimiert und in deren Sprache bezeichnet und bedienbar
- Zwei modernste Mikroprozessoren sorgen für einfachste und sichere Bedienung und genaue Messungen
- Alle Geräteparameter können abgespeichert und mit nur 4 Tastendrücker wieder abgerufen werden

Die Uvikon-Serie umfasst die folgenden Typen:

Uvikon 810, Uvikon 820 als anwenderbezogene Doppelstrahlgeräte

Uvikon 710 Einstrahlgerät für höhere Ansprüche

Uvikon 720 LC als höchstempfindlicher und sehr flexibler Einstrahlmonitor für die Flüssigchromatographie

Uvikon 610 CL als typisches Gerät für den Einsatz in der klinischen Chemie



Alle Geräteparameter können auch über eine RS 232C Schnittstelle extern angesteuert werden. Dadurch sind die Geräte auch für den vollautomatischen Betrieb sehr geeignet und können überall leicht angepasst werden.

Die Premiere findet an der ACHEMA in Frankfurt statt.

Halle 6, Stand FG 19–21 Leserdienst 81

Contraves AG, 8052 Zürich

An der Achema 79 zeigt Contraves die neusten Ergänzungen ihres breiten Programmes auf dem Gebiet der rheologischen Messgeräte.

Erstmals wird das Rotationsrheometer *Rheomat 115*, eine weitere Einheit der bewährten Rheomaten-Reihe, vorgestellt. Zylindrisches Messsystem, geschlossene Thermostatisierung, digitale Drehmomentan-

zeige, programmierbare Drehzahlen, dies sind einige Merkmale des Rheomaten 115, die ein rasches und praxisorientiertes Messen erlauben.

Wird der *Rheomat 115* um die Programmier- und Registriereinheit *Rheoscan 115* erweitert, so lassen sich die Fließkurven auch automatisch aufzeichnen. *Rheomat 115* und *Rheoscan 115* bilden zusammen die ideale Kombination in der Qualitätskontrolle.

Umfangreicheres Programmieren, Messen und Schreiben, speziell in Forschung und Entwicklung ermöglichen nach wie vor die bewährten Contraves-Geräte *Rheomat 30* mit *Rheoscan 30*. Die Vielzahl der zur Verfügung stehenden Messsysteme sowie auch die Möglichkeit, Relaxationskurven zu erfassen, erlauben es, den *Rheomaten 30* praktisch an jedes Messproblem optimal anzupassen.

Einen vollständig automatisierten Messplatz zusammen mit automatischer Auswertung und Aufzeichnung der Messwerte erhält man mit dem *Rheomaten 30* und dem *Rheoanalyser-System*. Dieses besteht aus dem neuen Contraves *Rheoconverter 15/25*, einem Tischrechner und Plotter samt «Software».

Der *Rheomat 15T* ist die vereinfachte Version des *Rheomaten 30*, ein hochpräzises und doch preisgünstiges Rheometer, ohne dass damit auf die Vielzahl der Messsysteme verzichtet werden müsste. Der im Steuergerät des *Rheomaten 15T-FC* eingebaute Rampengenerator wird zusammen mit dem Schreiber *Rheograph-T* verwendet, um auf einfache Art automatische Fließkurven aufzuzeichnen.

Auch die Gruppe der «Low Shear»-Rheometer ist um eine weitere Einheit, dem *Low Shear 30 sinus* erweitert worden. Damit werden die Einsatzgebiete gegenüber einem normalen *Low Shear 30* wesentlich erweitert, da nun neben dem Rotationstest auch Schwingungsmessungen durchgeführt werden können. Es lassen sich somit neben der Viskosität auch die Elastizität von Flüssigkeiten messen. Selbstverständlich werden mit dem *Low Shear 30 sinus* die tiefen Beanspruchungen und die kleinen Substanzmengen beibehalten. Die Haupteinsatzgebiete für *Low Shear 30* und *Low Shear 30 sinus* sind die Gebiete der Biorheologie, Hämorheologie, Kunststoffrheologie und Nahrungsmittlrheologie.

Das Gegenteil zu den niederen Scherbeanspruchungen sind die extrem hohen Schergeschwindigkeiten, wie sie heute vorwiegend in vielen Beschichtungsprozessen auftreten. Dies ist das Einsatzgebiet des *Hochdruck-Kapillarviscometers HV6*, das speziell für praxisnahe Labormessungen bei hohen Schergeschwindigkeiten entwickelt worden ist.

In der Qualitätskontrolle ist es in vielen Fällen nicht notwendig, die Viskosität bei verschiedenen Scherbeanspruchungen zu bestimmen. Es genügt bereits ein Vergleich einzelner Messwerte, wie man sie mit den

handlichen *Viscometern TV* und *STV* erhält.

Mit Rotationsviscometern lassen sich schliesslich auch kontinuierliche Viskositätsüberwachungen durchführen. Die Prozessviscometer *Covitemp*, die nach dem Rotationsprinzip arbeiten, bieten den Vorteil, dass die Viskositätswerte oder speziell die Viskositätsänderungen augenblicklich angezeigt werden. Der *Covitemp* eignet sich somit für die Überwachung und Steuerung von Reaktionsabläufen. Temperaturschwankungen während des Prozessablaufes werden durch die im Signalwandler eingebaute Temperaturkompensation ausgeglichen. Einsatzart und Prozessbedingungen bestimmen den jeweiligen Prozessviscometertyp.

Halle 1 A, Stand MN 1–3 Leserdienst 82

Maag Zahnräder AG, 8005 Zürich

Maag-Alinox®-Pumpen aussengelagert, 16 bar. Dauerbetriebsdruck, bis 450 l/min. Fördermenge, rostfrei, hygienisch.

Das Programm dieser, in vielen harten Einsätzen bewährten, MAAG-Drehkolbenpumpen wird laufend den neuesten Bedürfnissen der Anwender angepasst und entsprechend erweitert.

Beispiele:

– *Alinox® mit beheizbarem Pumpengehäuse*
Anwendung: Förderung von Schokolade oder anderen Flüssigkeiten mit hohem Erstarrungspunkt.

– *Alinox® verschleissfest*

Alle produktberührten Flächen sind gegen Abrasion geschützt.

Anwendung: Förderung von Molke, Schmelzkäse, allg. für Produkte, die z.B. Kristalle oder andere abrasive Teile enthalten.

Halle 5, Stand D 4

Leserdienst 83

Dr. W. Ingold AG, 8902 Urdorf

Seit bald drei Jahrzehnten auf dem Gebiet der pH-Messung spezialisiert, mit Produktionsstätten in der Schweiz, West-Deutschland, U.S.A. und Brasilien, stellt Ingold neben einem breiten Programm von pH-Elektroden und Industrie-Messgebern folgende Neuentwicklungen vor:

– Universelle, kombinierte Steckkopf-pH-Elektrode U402-K7 mit einer neu entwickelten, besonders schlagfesten Glasmembran.

– Wartungsfreie, bruchfeste und preisgünstige Labor-pH-Elektrode U455 mit Epoxidschicht und Gelfüllung.

– Erstmals wird ein Prototyp einer sterilisierbaren CO₂-Elektrode zur Messung des CO₂-Partialdrucks im Nährmedium mikrobiologischer Prozesse vorgestellt.

– Neue Generation von Flüssigmembran-Elektroden Serie 157300 mit austauschbaren Modulen für K, NO₃, Ca und guter Selektivität.

– Wartungsfreie «zero-flow» Industrie-Referenzelektrode, druckfest bis 10 bar in

DIN-Ausführung mit Schraub-Steckkopf.

- Für die Papierindustrie: Überlaufdurchflusszelle 718 zur kontinuierlichen pH-Messung in faserhaltigen Medien.
- Mit Teflon ausgekleideter Durchlaufgeber 764-22/-36 für industrielle pH- und Redoxmessungen in aggressiven Medien für Drücke bis 6 bar und Temperaturen bis 130°C.
- Wechselsonde 768-O₂ für die Messung des gelösten O₂ in Fermentern. Die Konstruktion erlaubt eine Elektroden-Eichung, Reinigung und Sterilisation, ohne den Prozess zu unterbrechen.
- Wechselsonde 769-35 mit pneumatisch betätigtem Auszug und Einschub. Elektrisch oder pneumatisch steuerbar.
- Mess- und Titrier-Einrichtung 605: Neu mit Schnellverschluss für die Glasbecher. Durchmischung mit Magnet- oder Stab-rührer.
- Mikroliter-pH-Mess-System IG 135 zur exakten, routinemässigen und anaeroben pH-Bestimmung an Mikroproben (ca. 30 µl). Die Ausführung IG 135-PN wurde speziell zur pH-Messung in der Geburtshilfe nach der Methode Bossart & Janacek entwickelt.
- Für die Messungen in offenen Reaktionsgefässen und Kanälen bedeuten die neuen Tauchgeber 524 und 526 auch preislich einen echten Fortschritt. Sie sind ausserordentlich servicefreundlich dank Verwendung von Steckkopf-Elektroden mit Aussengewinde und können mit Elektroden für die pH-, Redox-, Leitfähigkeits- und Temperaturmessung bestückt werden. Das Modell 526 ist für stark verschmutzende Messmedien mit einer Ultraschallreinigung ausgerüstet.

Halle 6/II, Stand KL 5-6 Leserdienst 84

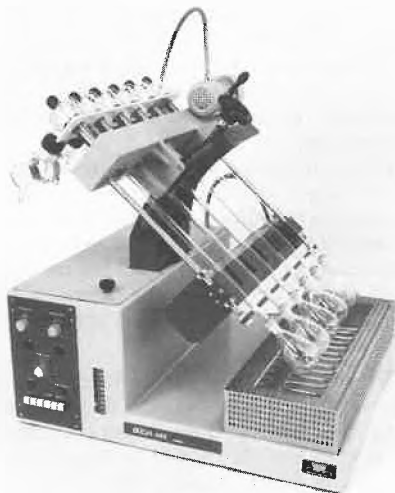
Büchi Laboratoriums-Technik AG, 9230 Flawil

Nassveraschungs-Gerät zur Bestimmung von Spurenelementen

Das Büchi Nassaufschluss-Verfahren setzt neue Massstäbe bei der Bestimmung von Spurenelementen. Durch die Veraschung organischer und biologischer Materialien in einer geschlossenen Quarzapparatur lassen sich gegenüber konventionellen Systemen wesentlich genauere Resultate in der quantitativen Messung interessierender Elemente erzielen. Die Einsatzbereiche liegen mit Schwergewicht in der Lebens- und Futtermittelkontrolle, der klinisch-medizinischen Chemie und dem ganzen Bereich der Ökologie.

Die Probenverarbeitung durch Nassveraschung geschieht exakt, rasch und zuverlässig. Das automatisierte System kann ohne Probleme und von Hilfspersonal bedient werden, was sich kostensparend auswirkt. Der Aufschluss unter Rückfluss im geschlossenen System verhindert das Einschleppen von Fremdelementen. Der Säureverbrauch ist äusserst niedrig.

Die übersichtliche Anordnung der Bedienungselemente erlaubt den manuellen als auch automatischen Betrieb. Die Glaskomponenten der 6 Aufschlussstellen sind untereinander austauschbar. Standardmässig wird der Apparat mit 100-ml-Kölbchen ausgerüstet. Auf Wunsch können jedoch bis zu 250-ml-Kölbchen verwendet werden. Mit dem Büchi-Nassaufschlussapparat lassen sich gleichzeitig 6 Proben veraschen. Die Einwaage gestattet pro Kolben bis zu 30 g Frischgewicht; die Veraschungstemperatur ist zwischen 150 und 360°C frei wählbar.



Weitere Details:

- Ganz-Quarz-Apparatur
- Dichte Abzugsvorrichtung für Säuredämpfe
- Salzbad mit 7 kg Inhalt
- Kühlsystem
- Rotation der Kölbchen

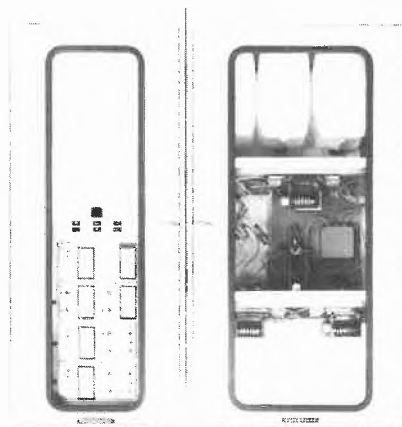
Halle 6, Stand 19/20

Leserdienst 85

Polymetron AG, 8634 Hombrechtikon

Polymetron AG, Physikalisch-chemische Mess- und Analysetechnik, zeigt an der ACHEMA 1979 ein komplettes Programm von on line-Analysatoren. Das «Concentromat» genannte System arbeitet je nach dem zu analysierenden Stoff auf der Basis von pH- oder Redox-Titration, Ionenkonzentrationsmessung, Amperometrie, Thermometrie oder Colorimetrie. Ausgestellt am Polymetron-Stand finden Sie eine Reihe von Applikationen in der Wasseraufbereitung, der Textilveredelung, der chemischen Industrie und der Metalloberflächenveredelung. Technische und wirtschaftlich optimale Prozessabläufe und Umweltschutzforderungen lassen sich einwandfrei mit dem Concentromat-Programm verwirklichen.

Als Ergänzung zum pH/mV-Messgerät in in ExiG5-Ausführung ist nun ein analoges Gerät für die Leitfähigkeitsmessung entwickelt worden, das ebenfalls den PTB-Prüfschein erhalten hat.



Doppel-Analysator System ACC zur automatischen Konzentrations-Überwachung für Monophosphat- und Diphosphat-Messungen

Im weiteren fällt am Polymetron-Stand eine neue Reihe von tragbaren pH/mV-, Leitfähigkeits- und Sauerstoff-Messgeräten auf. Die pH/mV- und µS-Geräte haben einen Simulator eingebaut und können mit Batterie oder Netzgerät betrieben werden. Sie eignen sich ganz besonders zur Wartung von elektrochemischen Mess- und Analysenanlagen.

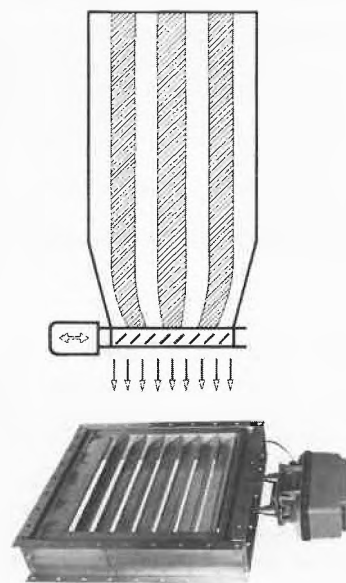
Halle 1 A, Stand L 3-4

Leserdienst 86

Gericke AG, 8105 Regensdorf

Mehrfunktionsgerät für Siloaustragung und Dosierung von Schüttgütern Siletta

Dieses neuartige Gerät besteht aus einem Rost mit geneigten einstellbaren Lamellen (vgl. Abbildung). Durch einen elektromagnetischen Vibrator wird der an einem Silounterteil angebaute Rost in Schwin-



Leserdienst 87 ►

gungen versetzt. Über den gesamten Querschnitt erfolgt eine Auflockerung und Zerstörung von Brüchen von schlecht fließenden Gütern. Je nach Einstellung der variablen Schwingungsamplitude wird das ausgetragene Gut dosiert. Das Gerät bewährt sich für schwerfließende Pulver, Fasern, Flocken, aber auch für zusammenbackende Granulate usw. Beim Einsatz für schießende Güter dient das Gerät zum Regeln des zu starken Produktdurchflusses. Bemerkenswert ist, dass das Gerät gleichzeitig zwei Funktionen wahrnimmt, das Austragen und das Dosieren. Gleichzeitig wird das ausgetragene Gut in einen gleichförmigen Zustand versetzt.

Halle 8, Stand A 5-7

Leserdienst 88

Nova Werke AG, 8307 Effretikon

Aus dem vielseitigen Programm zeigt Nova an der Achema 1979 als Schwerpunkt die folgenden 2 neuen Anlagen:

1. Hochdruck-Laboreinheit

Fahrbare Laboreinheit für Serieversuche an Flüssigkeiten und Gasen unter Druck und Temperatur.

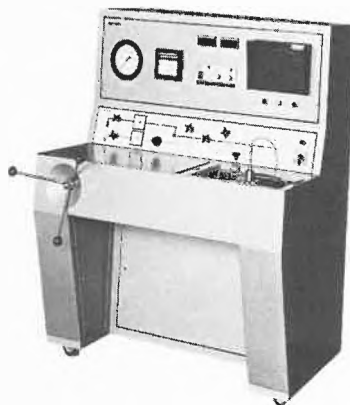
Druck: 700 bar

Temperatur: 350 °C

Anlage mit 4, 6 oder 8 Autoklaven à 200 cm³.

Mit magnetischer Rührung.

Mess- und Regelelektronik mit Schreibern. Als absolute Neuheit wird eine elektronische Überwachung der effektiven Rührerdrehzahl Nova-Rotaccontrol® gezeigt. Die Druckerzeugung erfolgt mittels Membrankompressor und Pumpe die pneumatisch angetrieben sind. Eine ausgeklügelte Verrohrung ermöglicht verschiedenste Arten der Prozessführung (z. B. Kreisprozesse).



2. Phasengleichgewichtsapparatur

Die Novaswiss «High Pressure Equiphase Research Unit» ist speziell konstruiert worden, um unter Druck verlaufende Vorgänge im Bereich bis 7000 bar und 450 °K visuell direkt beobachten zu können. Dabei

wird mittels einer optischen Bank das Bild im Messraum vergrößert und auf einen Bildschirm projiziert.

Das Gerät besteht im wesentlichen aus dem Druckerzeugungssystem mit Membrankompressor und Handspindelpumpe, der Hochdruckmesszelle, sowie der Optik und dem Thermostaten zur Temperierung der Messzelle.

Druck und Temperatur während der Messung werden registriert und digital angezeigt.

Mit Hilfe der «Equiphase Research Unit» können bei hohen Drucken eine Reihe von physikalischen und chemisch-physikalischen Größen gemessen und untersucht werden, z. B.:

- Löslichkeitsbestimmungen von Stoffen in fluiden Gasen
- Phasengleichgewichte
- Dichte-Messungen
- Polymerisationsreaktionen
- Hochdruck-Synthesen.

Die Messzelle ist eine Sonderkonstruktion und speziell für diese Anwendung entwickelt worden, d. h. kleines Messvolumen (10 ccm), präzise Druck- und Temperaturmessung, Rührvorrichtung, Spezialsaphirfenster, sowie genaue Druck- und Temperatureinstellung mit guter Reproduzierbarkeit.

Halle 5 a, Stand K 13

Leserdienst 89

Neue Firmenschriften

Massenspektrometrie '79 – ein neuer zweisprachiger illustrierter Katalog von Varian

beschreibt auf 17 Seiten das aktuelle Fabrikationsprogramm von Varian MAT GmbH, das Massenspektrometer für die unterschiedlichsten Anwendungen sowie die dazugehörigen Datensysteme umfasst.

Neu aufgenommen wurde das MAT 44 S, ein programmgesteuertes Quadrupol-GC/MS-System, das Hochleistungs-GC/MS-System MAT 212, das vielseitige Massenspektrometer MAT 312 (Nachfolger des weltbekannten MAT 311A) sowie das Spectro System MAT 188 für simultane Datenerfassung und -auswertung. Der Katalog enthält weiter das bewährte GC/MS-System MAT 112 S, das doppelfokussierende Höchstleistungs-Massenspektrometer MAT 731 für elektrische und fotografische Registrierung, und das universelle Datensystem Spectro-System MAT 200 für Multi-Instrument- und Multi-User-Betrieb.

Für die Präzisionsbestimmung von Isotopenverhältnissen in Gasen bzw. Feststoffen wurden die rechnergesteuerten Spezialgeräte MAT 250 und MAT 260 entwickelt. Neu hinzugekommen ist hier das vollautomatisch arbeitende Analysen- und Überwachungssystem MAT 250 UF für die

kontinuierliche Bestimmung der Uranisotopenhäufigkeiten in UF₆.

Mit diesem Fabrikationsprogramm setzt Varian MAT GmbH konsequent eine Produktlinie fort, die auf mehr als 30 Jahren Erfahrung in der Entwicklung und Herstellung von Massenspektrometern basiert. Die Broschüre Massenspektrometrie '79 (Deutsch/Englisch) kann angefordert werden mit:

Leserdienst 90

Leitfaden für Ionensensitive Messtechnik

Der neue «analytical methods guide» von Orion Research Inc. ist ab sofort in englisch und ab Mitte Jahr auch in deutsch erhältlich.

Diese 48seitige Broschüre beschreibt die Arbeitstechnik mit ionensensitiven Elektroden. Über 300 Anwendungsbeispiele werden zitiert und die entsprechenden Separatas resp. «Rezepte» können beim Schweizer Vertreter kostenlos bezogen werden. Das erforderliche Instrumentarium wie ionensensitive Elektroden, Ionenmeter und pH/mV-Meter ergänzt die Broschüre zu einem interessanten Ratgeber für jeden Analytiker.

Kostenlose Anforderung über:

Leserdienst 70

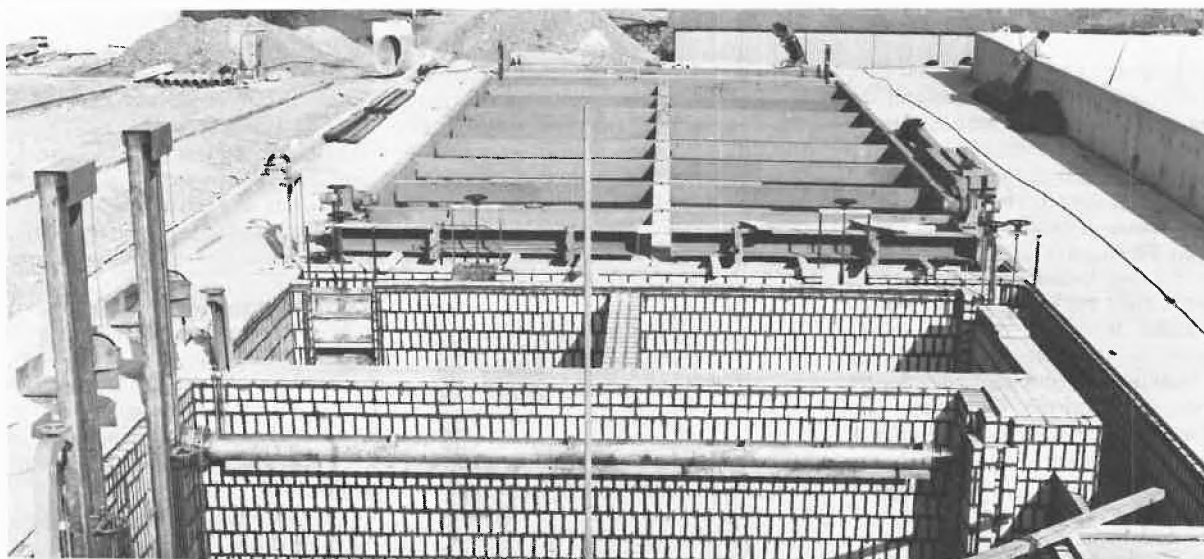
Berichte, Informationen

Max Oertli †

Unerwartet ist am 24. März 1979 der Gründer und Inhaber der Oertli AG Effretikon, Max Oertli, in seinem 57. Lebensjahr infolge Herzversagens mitten aus seiner fruchtbaren Tätigkeit gerissen worden.

Max Oertli hatte schon früh das Bedürfnis, auf eigenen Füßen zu stehen. Dieses Bedürfnis, sein eiserner Wille und Mut zum gesunden Risiko haben dann vor etwas mehr als 25 Jahren zur Gründung seiner Firma geführt. Mit seinem unternehmerischen Flair, seinem kontaktfreudigen Wesen, seiner unbeirrten Verfolgung eines gesetzten Zieles, seines Weitblicks und seiner Umsicht, kombiniert mit seinen menschlichen Qualitäten, hat er die Einzelhandelsfirma schrittweise zum heutigen, bedeutenden Handelsunternehmen aufgebaut. Er hat es vortrefflich verstanden, die in der Schweiz vertretenen in- und ausländischen Lieferwerke von seinen Fähigkeiten zu überzeugen und ihnen dadurch Gewissheit zu geben, dass ihre Interessen optimal vertreten sind.

Mit seinem unermüdlichen Tatendrang hat er auch seine Mitarbeiter immer wieder angespornt und begeistert. Seinen Geist hat er über die Jahre hinweg auf sie übertragen und damit seinem Lebenswerk eine Zukunft in seinem Sinne gegeben.



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

Leserdienst 71

Kohlenhydrate, Aminosäuren, biologisch aktive Peptide

aus eigener Produktion, zum Beispiel

Amygdalin, Arabinose, Mannose, Harmalin, Harmin, Juglon, Lactulose, Methylglucosid, Salicin, Diosmin, TRF, Usninsäure, Enkephaline u. a. m.

Verlangen Sie unseren Katalog mit über 1500 Produkten



CH - 8157 Dielsdorf, Postfach 267
Telefon 01-853 18 35, Telex 58 786 selab

Leserdienst 72

Wie wird die Qualität Ihrer Produkte beurteilt? 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,
- die Bearbeitung chemischer Probleme sowie
- die Ausarbeitung von Analysenvorschriften für pharmazeutische Spezialitäten.

rob. ehrismann ag

chemisch-analytisches laboratorium
hauserstrasse 53, ch-5200 windisch
telefon 056 41 77 88 / telex 59 825

Leserdienst 73

Stellenanzeige

Institut de Chimie de l'Université
Av. de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel

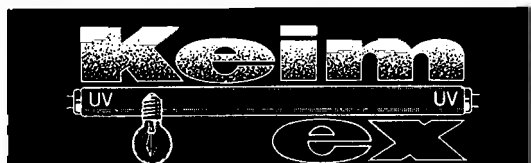
Dès octobre 79 des places pour 1-2

Doctorants en chimie physique

sont disponibles dans le groupe d'adsorption gaz-solide (charbons actifs et ciments). Salaire équivalent au Fonds National.

Prof. F. Stoeckli

Leserdienst 74



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



Forschung, Wissenschaft

Komplexchemie von Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Hohlräumen und Pseudohohlräumen*

Von Fritz Vögtle**

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, Bonn (BRD)

Abstract

Molecules forming cavities suited for inclusion of ions or of neutral molecules are described: Open chain oligoethylene glycol ethers with and without rigid donor end groups are shown to complex alkali/alkaline earth metal ions and neutral molecules such as urea and thiourea. The formation of helical ligand conformations in the alkali metal ion complexes has been proven in solution and in the crystal. Novel donor geometries are also found in complexes of the decadentate open chain neutral ligands **9** and **54a**. Many armed open chain oligoethylene glycol ethers are able to embrace the cation by formation of a pseudocyclic endopolarophilic cavity. The properties of synthetic carrier molecules, of drug as well as dye crown ethers are discussed. Complexes between neutral molecules are described: six-armed octopus molecules form crystalline complexes with crown ethers and other organic molecules. The embedding of crown ethers, cryptands, coronates and cryptates into the γ -cyclodextrin cavity allows the formation of cascade complexes. Completely enclosed large rigid and flexible cavities with endopolarophilic and endohydrophobic areas for reception of neutral molecules have been synthesized. Finally, some general uses and possible applications of crown ethers and of other cavity-forming molecules are mentioned.

1. Einleitung: Molekulare Hohlräume und Pseudohohlräume

Warum interessieren Moleküle mit Hohlräumen? Was für die Cyclodextrine formuliert wurde [1], gilt allgemein für ein Gebiet, das mit den Kronenethern und Cryptanden erst begonnen haben dürfte:

"For decades, chemistry has been modeled on billiard ball reactions. However, the chemistry of the future will undoubtedly involve prior, probably stereospecific, complexing of reactants before reaction per se occurs. The *cyclodextrins* are the first organic compounds found that show the ability to *complex other organic compounds*. ... they do *catalyze* many organic reactions, in some ways *mimizing the action of enzymes*. Just as enzymes do not engage in *billiard ball chemistry*, the cyclodextrins do not ... The fact that enzymes can achieve such high rates of reaction indicates that prior complexing followed by reaction must be the *chemistry of the future*.

More and more chemists and laboratories in many parts of the world are coming to this realization. This area of research is increasing in depth and breadth." [1]

* Nach einem Vortrag beim Symposium über «Ionophore und Ionentransport durch Membranen» anlässlich der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 30.3.79 in Zürich. Eingegangen am 20. April 1979.

** Prof. Dr. F. Vögtle, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, Gerhard-Domagk-Strasse 1, D-5300 Bonn (BRD).

Die Tatsache, dass bis heute kein einziges neutrales Wirtsmolekül synthetisiert ist, das wie die Cyclodextrine zahlreiche lipophile Moleküle im Hohlraum aufnimmt, zeigt, wieviel es hier noch zu tun gibt.

Wie in Tabelle 1 zusammengestellt, sind mehrere Kombinationen der Eigenschaften von Hohlrauminnerem und Molekülperipherie denkbar: Die Cyclodextrine gehören zur Kategorie endolipophil/exopolarophil, Kronenether und Cryptanden zur dazu inversen Gruppe endopolarophil/exolipophil.

Tabelle 1: Eigenschaften intramolekularer Hohlräume nach innen und aussen

endo-	exo-	Beispiele
-lipophil	-lipophil	vielgliedrige Cycloalkane
-polarophil	-polarophil	–
-lipophil	-polarophil	Cyclodextrine
-polarophil	-lipophil	Kronenether, Cryptanden, acyclische Ionophore

Daneben sind auch (*intermolekulare*) Hohlräume zwischen einzelnen Wirtsmolekülen, z. B. Kanäle wie im Harnstoff-Wirtsgitter, zu berücksichtigen.

Wie das Beispiel der Naturstoffantibiotika Nigericin, Monensin usw. [2] zeigt, können auch *offenkettige* Polyether-Verbindungen sich um Kationen herum-schlingen, d. h. einen (Pseudo-)Hohlraum ausbilden, und aufgrund der exolipophilen Komplexperipherie mit lipophilen Lösungsmitteln extrahiert werden bzw. durch Membranen hindurchwandern (Ionophore) [2a].

2. Hohlräume und Pseudohohlräume für Ionen

2.1. Konformationsänderungen bei der Komplexbildung

Zwei wichtige der oben angesprochenen Enzymeigenschaften, die *molekulare Erkennung* des Substrats und *Konformationsänderungen* bei der Bildung des Komplexes, lassen sich schon mit den simplen monocyclischen Hohlräumen der Neutralliganden **1** und **2** vom Kronenethertyp vereinfacht nachvollziehen. Während im **1**-Ba²⁺-Komplex das Metallion wie für Kronenetherkomplexe üblich annähernd coplanar zu allen sechs Donorzentren im Hohlraum eingebettet ist, liegt

beim Cu^{2+} -Komplex eine völlig andere, nichtebene Ligandkonformation vor (Abb. 1) [3]. Der Ligand **1** gibt eine stereochemisch eindeutig verschiedene Antwort bei der Wechselwirkung mit den beiden kugelförmigen Kationen unterschiedlichen Durchmessers (≈ 2.8 bzw. ≈ 1.5 Å) und HSAB-Typs.

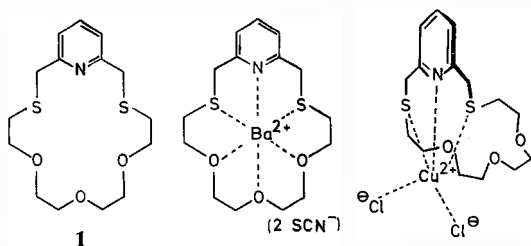


Abb. 1: Die verschiedene Stereochemie der Ba^{2+} - und Cu^{2+} -Komplexe des Liganden **1**.

Die Komplexbildung des Liganden **2**, dessen Benzyl- CH_2 -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett erscheinen (Abb. 2a), was für seine konformative Beweglichkeit spricht, führt, wie aus Abb. 2b zu ersehen ist [4], zu einer relativen Fixierung der Ligandkonformation, die sich in der Aufspaltung des CH_2 -Signals zum AB-System ausdrückt. Analoge Konformationsänderungen dürften auch an biologischen Membranen eine Rolle spielen.

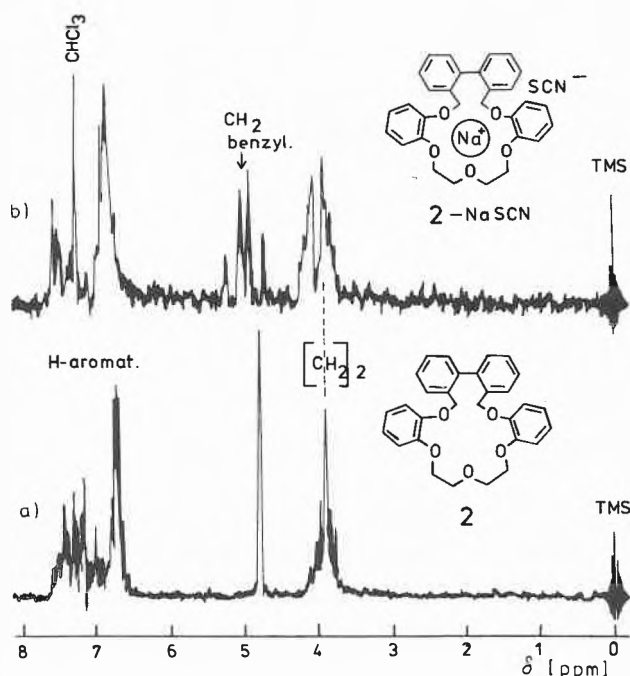


Abb. 2: Zur Fixierung der Ligandkonformation bei der Komplexbildung von **2** mit NaSCN: ^1H -NMR-Spektren (a) des freien Liganden **2**, (b) des **2**-NaSCN-Komplexes (in CDCl_3).

Schwefel- anstelle von Ethersauerstoff-Donorzentren wie in **1** vermindern nach allgemeiner Erfahrung die Komplexbildung mit Alkalimetallkationen; auch der Ligand **2** dürfte wegen der Barriere zur Einebnung des

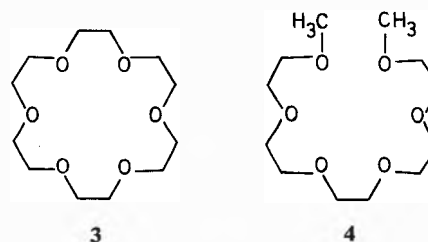
Ringsystems schwächer als [18]Krone-6 bzw. [15]Krone-5 sein. Zu Beginn unserer Untersuchungen stellte sich die Frage, wie niedrig die Komplexkonstante eines Liganden sein darf, damit noch kristalline Alkali/Erdalkalikomplexe erhalten werden. Weisen offenkettige Oligoethylenglycolether noch die charakteristische Eigenschaft der Kronenether auf, kristalline Metallsalz-Komplexe zu bilden? Diese Frage drängt sich um so mehr auf, als es natürliche Antibiotika mit offenkettiger Polyetherstruktur gibt, die sich als Ionophore erwiesen haben, d.h. Ionen durch lipophile (Bio-)Membranen zu transportieren vermögen [2].

Wie im folgenden gezeigt werden soll, vermögen nicht-cyclische Neutralliganden vom Oligoethylenglycolether-Typ nicht nur kristalline stöchiometrische Alkali/Erdalkalisalz-Komplexe zu bilden, sondern auch andere Merkmale der Kronenether aufzuweisen, obwohl hier kein definierter Hohlraum ersichtlich ist [5]. Dies wird verständlich, wenn man die Bildung von nicht-cyclischen *Pseudohohlräumen* annimmt, in die sich das Ion gleichfalls einlagern kann:

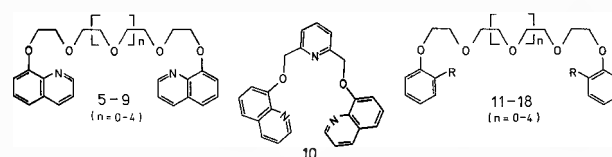
2.2. Nichtcyclische Polyether-Ionophore (Podanden)

2.2.1. Endgruppen-Einfluss

Vergleicht man [18]Krone-6 (**3**) mit Pentaglyme (**4**), so findet man, dass der offenkettige Hexaether eine um etwa 10^4 mal geringere Komplexkonstante für Kaliumionen aufweist. Von solchen nichtcyclischen Oligoethylenglycolethern waren daher bis vor kurzem nur einige Übergangsmetall-Komplexe, jedoch keine Alkali- und Erdalkalimetallkomplexe bekannt.



Durch Anhängen von starren donorhaltigen Endgruppen (vgl. Abb. 3) wird die Bildung kristalliner Kom-



Kristalline Komplexe mit		n = 1	R
KSCN	$\text{Co}(\text{SCN})_2$	11	OCH_3
NH_4SCN	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	12	CHO
RbI	ZnI_2	13	NO_2
BaI_2	CdI_2	14	COOEt
AgNO_3	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$	15	COOH
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	16	NH_2
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		17	NHCOR
		18	OH

Abb. 3: «Nichtcyclische Kronenether»: Offenkettige Oligoethylenglycolether mit starren Donorendgruppen.

plexe stark gefördert; zahllose streng stöchiometrische Komplexe sind spielend erhältlich [5b].

Abb. 4 zeigt den Einfluss der Endgruppe auf die Komplexkonstante und die Selektivität in solchen offenkettigen Systemen am Beispiel der fünf Donorzentren enthaltenden Oligooxaethankette [6]. Bei sukzessivem Ersatz von Phenyl (in **19**) durch 8-Chinolyl nimmt die Komplexbildungskonstante stark zu, jedoch fällt die Selektivität für Kaliumionen ab.

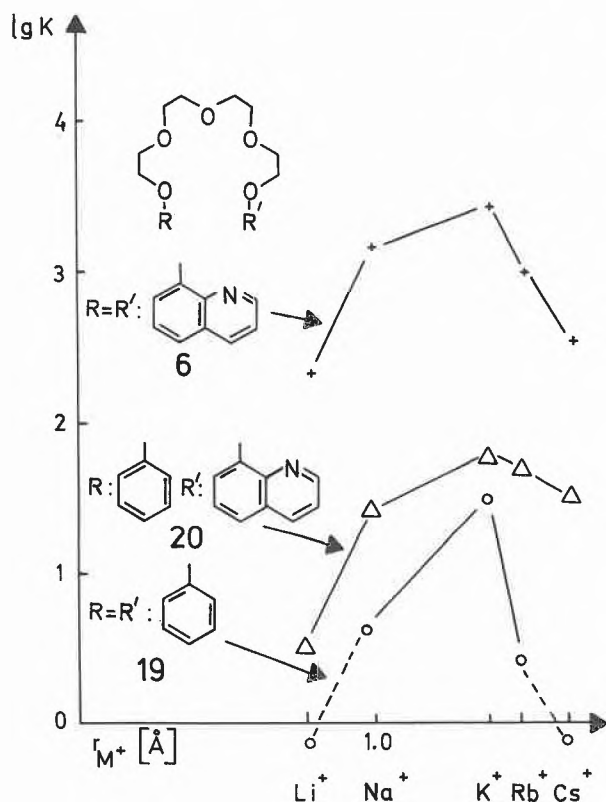
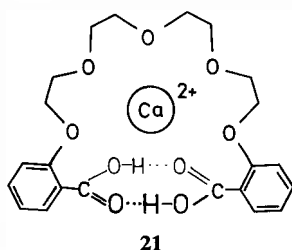


Abb. 4: Stabilitätskonstanten K und Selektivitäten offenkettiger Oligoether mit verschiedenen Endgruppen als Funktion der Ionenradien (in Methanol bei 298 K).

Von besonderem Interesse wegen der Analogie zu Naturstoffionophoren sind endständige Gruppen, die durch H-Brückenbindungen anziehende Wechselwirkungen ausüben. Hierzu gehören (pseudocyclische) Salicylsäureether, von denen leicht kristalline Komplexe, z.B. mit Calciumsalzen (vgl. **21**) erhalten werden können. Dabei fungiert der Ligand als Neutralverbindung, nicht als Anion.



21

^1H -NMR-Spektren der Alkali/Erdalkalisalzkomplexe solcher «offenkettigen Kronenether» lassen Schlüsse auf die Ligandkonformation im gelösten Komplex zu: Wie Abb. 5 zeigt, findet man beim Übergang von den sechs- und siebenzähligen Liganden **22**, **11** zu ihren Komplexen Hochfeldverschiebungen und Aufspaltungen der aromatischen Protonen, die auf eine Überlappung der Ligandengruppen nach Umwickeln des Kations durch den Liganden hinweisen. Für den sechs-zähligen Liganden **22** sind Kaliumionen zu gross, als dass sich die Endgruppen noch übereinander stapeln können, jedoch kommt es bei dem längeren Liganden **11** auch bei diesem Kation noch zur Hochfeldverschiebung [7].

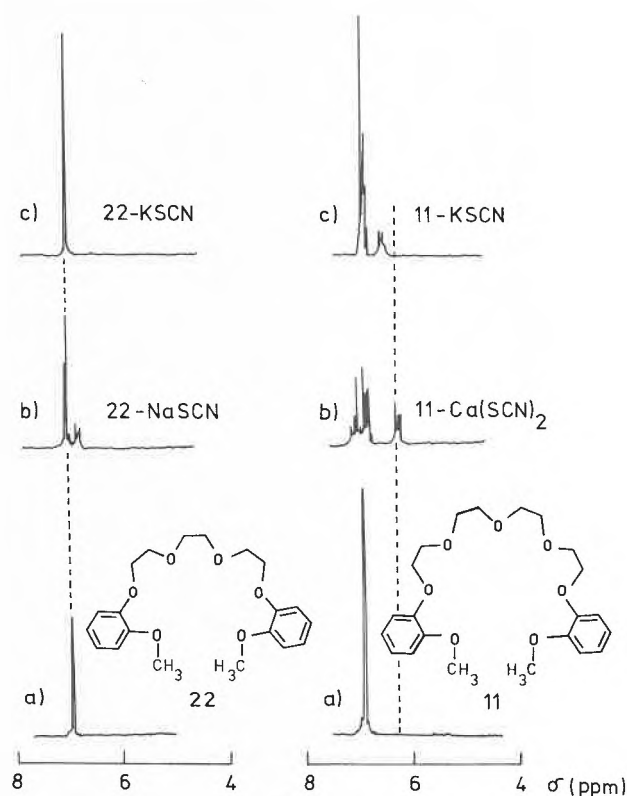


Abb. 5: ^1H -NMR-Absorption der sechs- und siebenzähligen offenkettigen Kronenether **22** und **11** (a) und ihrer Komplexe mit verschieden grossen Kationen (b, c). Gezeigt ist der Ausschnitt der aromatischen Protonen im Bereich $\delta = 4\text{--}8$ ppm.

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe des vergleichsweise starren Chinaldin-Liganden **23** sind temperaturabhängig, was auf die Umwandlung der (+)- und (-)-Helices ineinander zurückgeführt werden kann (vgl. Abb. 6). Die Komplexe mit kleineren Kationen scheinen starrer zu sein und führen schon bei höherer Temperatur zur Aufspaltung der (diastereotopen) CH_2 -Protonen [8]. Auch diese spektroskopischen Befunde legen ein Umschlingen des Kations durch den offenkettigen Neutralliganden und eine helikale Ligandkonformation nahe.

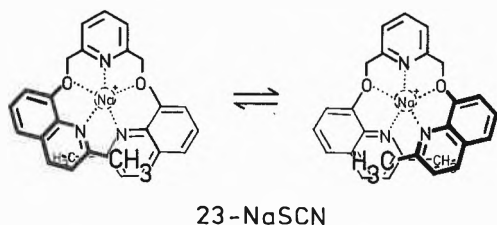


Abb. 6: (P) ↔ (M)-Umwandlung der Ligandkonformation in den Komplexen offenkettiger Kronenether vom Typ 23.

^{23}Na -NMR-Spektren des Carbonsäureamid-Liganden **24** in Pyridin zeigen auch mit dem Kation als Sonde die Umwicklung des Na^+ -Ions durch den Liganden an [9a]; aus der Temperaturabhängigkeit der Signalthalbwertsbreiten $\nu_{1/2}$ resultieren die angegebenen thermodynamischen Daten (Abb. 7). Das Natriumion lässt sich durch andere zugesetzte Kationen und protische organische Verbindungen wie Harnstoff verdrängen. Untersuchungen über solche Konkurrenzreaktionen sind im Gange [9b].

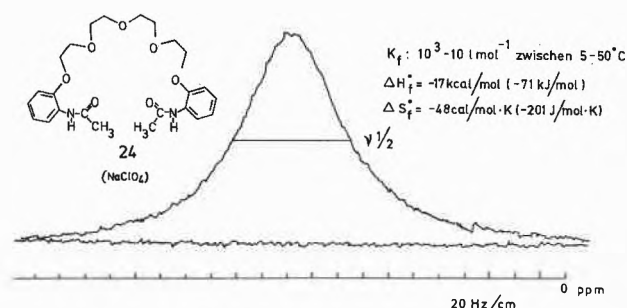


Abb. 7: ^{23}Na -Resonanzsignal des Natriumkomplexes des Liganden **24** in Pyridin; Komplexkonstante K_f , Komplexbildungs-Enthalpie und -Entropie.

Während die Komplexstabilität (ΔG°) bzw. die Komplexkonstanten der offenkettigen Liganden vom Typ **6**, **10** üblicherweise *enthalpischen* Ursprungs und mit *Entropieverlusten* verbunden sind [6], fällt der Ligand **15** mit Salicylsäure-Endgruppen aus der Reihe. ΔS und ΔH kompensieren sich zu einer vom Ionenradius nahezu unabhängigen ΔG -Kurve. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Kationen zwar zunächst erwartungsgemäss in den Hohlraum des Pseudocyclus eingepasst werden, jedoch die kleineren Lithiumionen sich im Anschluss daran in den Bereich der beiden Carboxylgruppen begeben [6].

Röntgenstrukturanalysen beweisen die *helikale* Konformation dieses offenkettigen Ligandtyps in den Komplexen. In Abb. 8 sind die RbI-Komplexe der siebenzähligen Chinolin- (**6**) und Chinaldinether (**25**) miteinander verglichen. Interessanterweise liegen im **6**-Komplex ein Chinolin-Stickstoff und die daran anknüpfenden vier Ethersauerstoffatome in einer Ebene, der zweite Oxychinolinring ist jedoch, wohl aus Gründen der gegenseitigen räumlichen Hinderung, aus dieser

Ebene herausgedreht [10]. Es liegt also eine abgelenkte Helix mit ebenem Teilbereich vor. Im Gegensatz dazu zeigt der Chinaldin-Pentaether **25** im Komplex keine planaren Bereiche, sondern ist kontinuierlich helikal gewunden. Dies kann dem grösseren sterischen Widerstand gegenüber einer ebenen Einlagerung des grossen Rb-Kations am 8-Oxychinaldin- verglichen mit dem 8-Oxychinolin-System zugeschrieben werden.

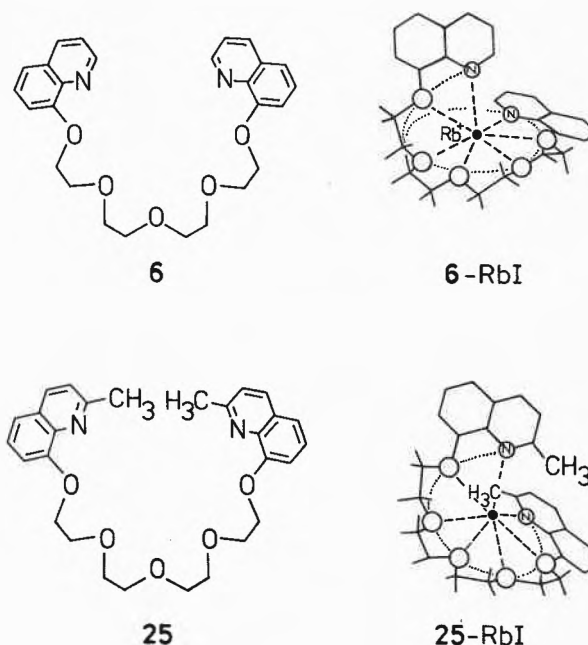


Abb. 8: Stereochemie der RbI-Komplexe der siebenzähligen offenkettigen Liganden **6** und **25** [10].

Alle sechs Donorzentren des Hexaethers **22** sind an der Komplexbildung des Natriumkations beteiligt (Abb. 9); auch dieser Ligand ist im Komplex helikal gewunden. Das Thiocyanat-Anion ist hier zusätzlich am Natriumion koordiniert [3].

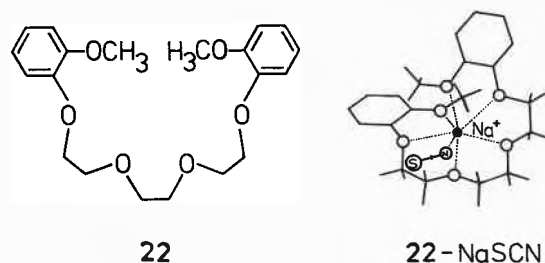


Abb. 9: Stereochemie des **22**-NaSCN-Komplexes.

Verringert man die Anzahl der Donorzentren wie in dem nur noch fünfzähligen Chinolintriether **26**, dann erhält man keine Überlappung der Endgruppen mehr und damit auch keine schraubenartige Windung des Liganden; der RbI-Komplex ist nahezu planar (Abb. 10); Iodidionen komplexieren mit [3].

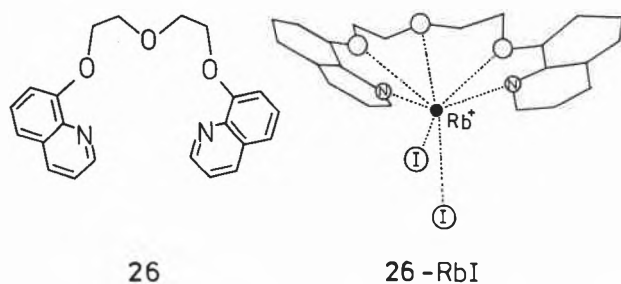


Abb. 10: Stereochemie des 26-RbI-Komplexes.

Eine besondere Komplexgeometrie zeigt der Säureamidligand **24**, dessen ^{23}Na -NMR-Spektrum oben erörtert wurde: Wie Abb. 11 zeigt, greifen die Carbonylgruppen des einen Liganden jeweils in die Komplexbildung des benachbarten anderen mit ein, so dass ein insgesamt polymerer Komplex entsteht, in dem auch die Thiocyanat-Anionen (über ein Wassermolekül) mitkomplexieren [3].

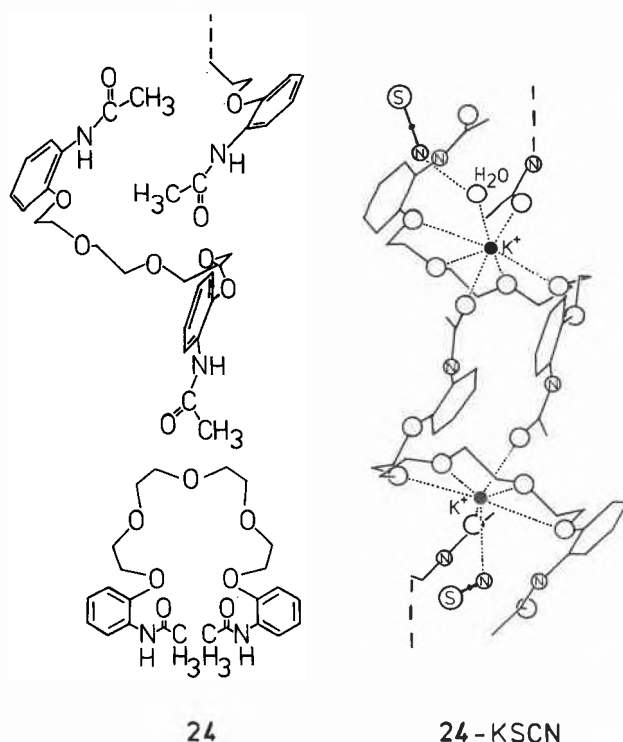
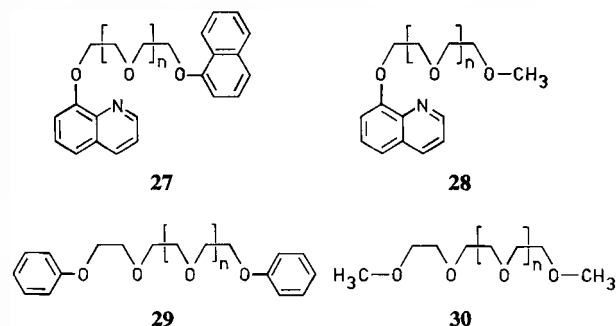


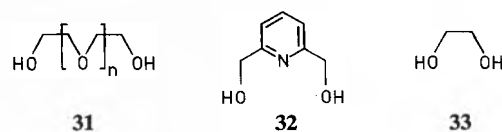
Abb. 11: Stereochemie des 24-KSCN-Komplexes. Die Formelzeichnung links oben verdeutlicht die Anordnung der Ligandmoleküle im polymeren Komplex.

2.2.2. Offenkettige Neutralliganden mit donorlosen Endgruppen

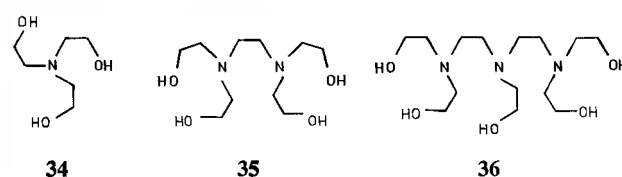
Da die offenkettigen Liganden der Typen **5–18** mit zwei Donorendgruppen sehr leicht kristalline Komplexe bildeten, prüften wir noch schwächer komplexierende offenkettige Polyether wie **27–30**. Voraussetzung für die Bildung kristallisierter Komplexe scheint zu sein, dass wenigstens vier Donorzentren (O, N) enthalten sind [11].



Ersetzt man die lipophilen Reste an den Kettenenden der Oligoether durch OH-Gruppen, dann ist diese Mindestzahl von Donorzentren zur Bildung kristallisierter Komplexe offenbar nicht mehr erforderlich. Die einfachen Oligoethylenglycole **31** und das Pyridindimethanol **32** liefern gleichfalls, etwa mit Ca - oder $\text{Ba}(\text{SCN})_2$, kristallisierte Komplexe. Möglicherweise führen Wasserstoffbrücken hier zu cyclischen bzw. pseudocyclischen Oligomeren mit kronenetherartiger Struktur [12].



Auch die mehrarmigen Oligohydroxy-Verbindungen Triethanolamin (**34**) und **35**, **36** bilden kristallisierte Komplexe [13], deren 1:1-Stöchiometrie plausibel ist, wenn angenommen wird, dass sich beispielsweise die fünf Arme des Liganden **36** um ein einzelnes Kation wie die Fangarme eines Tintenfisches herumschlingen.

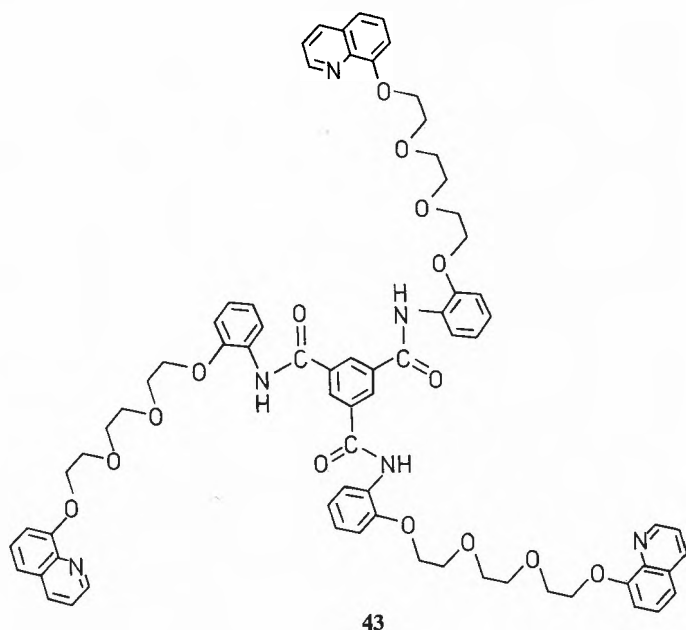


Selbst einfache Ester wie **37** führen, obgleich nur wenige Donorzentren vorhanden sind, zu ausgezeichnet kristallisierten Komplexen, z. B. mit $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ [14].



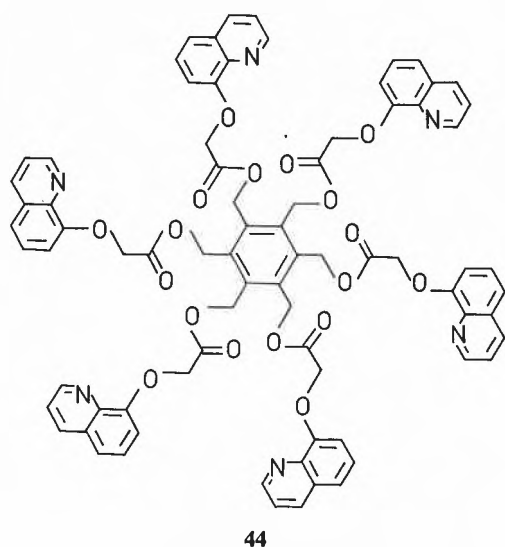
R

a	CH_3
b	C_2H_5
c	CH_2CF_3
d	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
e	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
f	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
g	C_6H_5
h	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$



2.2.4. Krakenmoleküle

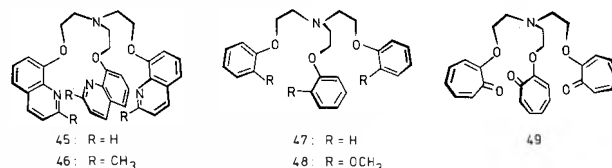
In Analogie zu den mit Saugnäpfen bewehrten Armen eines Tintenfisches führt das Anheften vieler Donorzentren-haltiger Ketten an einer Ankergruppe, z.B. dem Benzolkern, zu Liganden, die Kationen komplexieren und die sich zum Phasentransfer von Ionen aus wässrigen in lipophile Phasen eignen [20]. Die Isolierung kristallisierter Komplexe gelang zunächst nicht; inzwischen wurde von dem mit Donorendgruppen versehenen Krakenmolekül **44** ein Co^{2+} -Komplex (Stöchiometrie 1 : 3) erhalten. Krakenmoleküle dieses Typs liefern auch Addukte mit Neutralmolekülen (vgl. Kap. 3.1.).



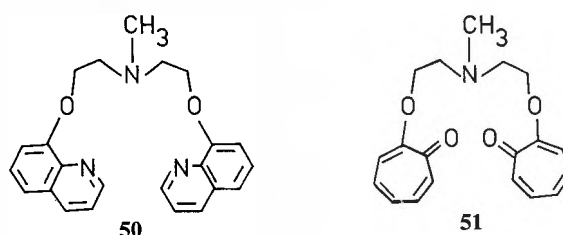
2.2.5. Offenkettige Cryptanden

Das Endgruppenkonzept [5b] kann mit dem Konzept der vielarmigen Krakenmoleküle [20] kombiniert werden, woraus starrere Liganden wie **45–49** resultieren, die einen definierten Pseudohohlraum aufbauen kön-

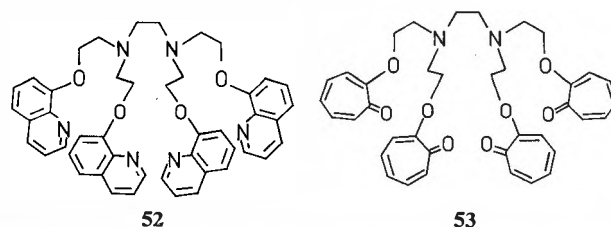
nen. In der Tat liefert beispielsweise die Chinolin-Verbindung **45**, die wie das Lehn'sche Fussballmolekül [21] eine tetraedrische Anordnung der N-Donorzentren aufweist, leicht Komplexe mit Alkali-, Erdalkali- und anderen Salzen.



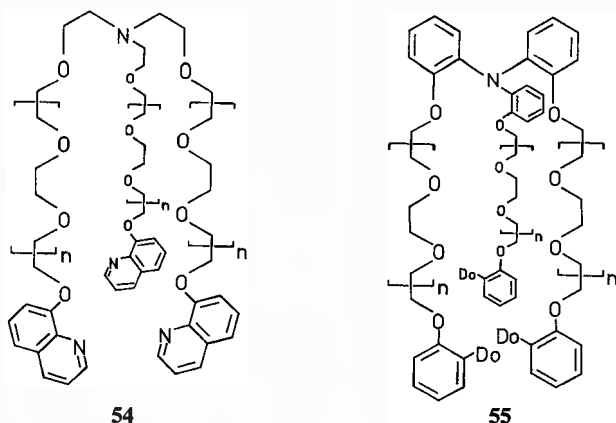
Argumente für die Richtigkeit des Konzepts geben die Komplexkonstanten, die für verschiedene Endgruppen im Triethanolether-System **45–49** gefunden wurden [22]. Während Phenyl als Endgruppe (**47**) zu Komplexkonstanten $\log K_s < 2$ führt, setzen die drei Chinolinendgruppen in **45** die Komplexkonstante stark herauf und führen zu Selektivitätsabstufungen innerhalb der Alkali/Erdalkalitionen. Die Chinaldin-Verbindung **46** dagegen ist – wohl wegen der gegenseitigen sterischen Hinderung der Methylgruppen im Pseudohohlraum – ein schwächerer Komplexligand. Dass die 2-Methoxyphenyl-Verbindung **48** gegenüber **47** wieder höhere Komplexkonstanten aufweist, zeigt, dass hier die Endgruppen mitkoordinieren. Die höchsten Konstanten für Na^+ (und Ba^{2+}) erhält man mit der Tropolonylverbindung **49**, deren Carbonylgruppen offensichtlich mitkomplexieren. Im Einklang mit dem Pseudohohlraum-Konzept ist der entsprechende Chinolin-Dipodand **50** wieder ein schwächerer Komplexligand als der Tripodand **45**. Dies gilt auch für den Dipodenliganden **51** mit Tropolonyl-Endgruppe beim Vergleich mit dem entsprechenden Tripodanden **49**.



Das Konzept der Donorendgruppen-bewehrten vielarmigen Liganden kann auf Ethylendiamin als Ankergruppe ausgedehnt werden (vgl. **52**, **53**). Jedoch werden keine wesentlich höheren Komplexkonstanten erzielt, da wegen der Anhäufung der vier Endgruppen bei der Bildung des starren Pseudohohlraums offensichtlich hindernde sterische Wechselwirkungen auftreten [23].



Die Verlängerung der Arme Endgruppen-haltiger Tripoden führt zu flexibleren Liganden des Typs **54** und des lipophileren Typs **55**, deren Komplexbildung auch mit langkettigen organischen Molekülen geprüft werden soll [24].



Von dem zehnzähligen Tripodanden **54a** wurde ein KSCN-Komplex erhalten, dessen Röntgenstruktur in Abb. 13 gezeigt ist [3]. Das Kation wird bemerkenswerterweise von allen zehn Donorzentren koordiniert; es befindet sich im Zentrum des Pseudohohlraums, um den sich alle drei Arme propellerartig herumschlingen. Für die Klassifizierung als «offenkettige Cryptanden» spricht auch die Tatsache, dass das Anion nicht mitkoordiniert: Die Umschlingung des Kations durch den Liganden ist – wie bei den Cryptanden – so vollständig, dass das Anion keine Ansatzstelle findet.

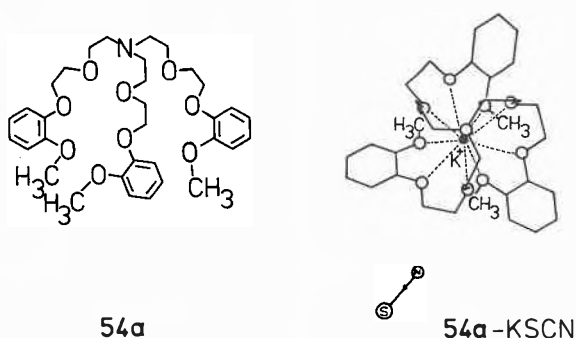
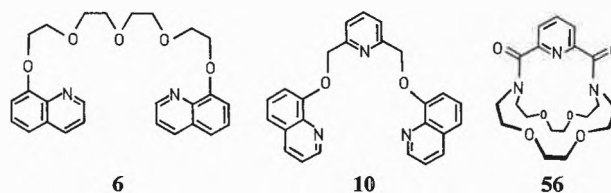


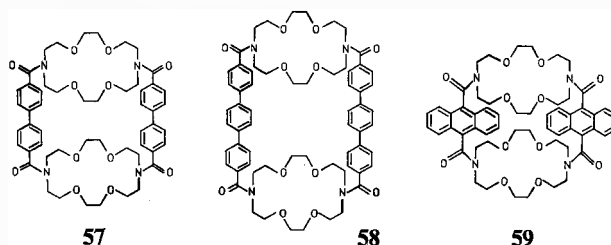
Abb. 13: Stereochemie des **54a**-KSCN-Komplexes.

2.3. Carrier- und Poren-Modellmoleküle

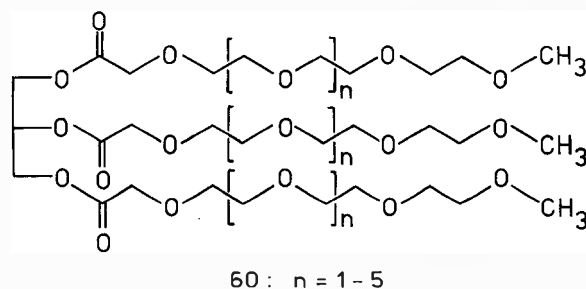
Die drei Liganden **6**, **10**, **56** wurden auf ihre Eignung hin untersucht, Ionen durch Lipidmembranen hindurchzuschleusen [6b]. Alle drei erfüllen die von Eigen formulierten Bedingungen für Carriermoleküle hinsichtlich der Komplexkonstanten in Wasser und einer mehrstufigen Komplexbildungskinetik. Letztere wurde mit der Relaxationssprungmethode ermittelt. Die beiden offenkettigen Neutralliganden **6** und **10** scheinen zu basisch zu sein; sie werden in protonierter Form an der Aussenfläche der Membran fixiert. Dagegen ist das weniger basische Säureamid **56** ein geeigneter Carrier für K^+ - und Na^+ -Ionen.



Es verwundert nicht, dass die verschiedenen Liganden ausgeprägte physiologische Wirkungen zeigen [2b, 6b]. Ausser dem Carrier- werden auch Poren- oder Kanalmechanismen des Ionentransports durch Membranen diskutiert [2b]. Zum Studium der Vorgänge an und in den Membranen wäre es vorteilhaft, anstatt der bisher bekannten porenbildenden Substanzen wie Gramicidin einfachere synthetische Modellmoleküle zur Verfügung zu haben. Voraussetzung ist eine hinreichende Porenlänge, damit die halbe oder ganze Membrandoppelschicht durchsetzt werden kann, sowie hinreichende Endpolarophilie/Exolipophilie. Erste einfache synthetische Annäherungen sind **57–59** [25]. Wählt man grosse Abstände der Kronenethereinheiten, so wird man dafür sorgen müssen, dass die Kationen, die im Kronenetherring nach ihrer Grösse selektiert werden, mit Hilfe von donorhaltigen Armen von einem Kronenetherring zum anderen gebracht werden; Untersuchungen hierzu sind im Gange.



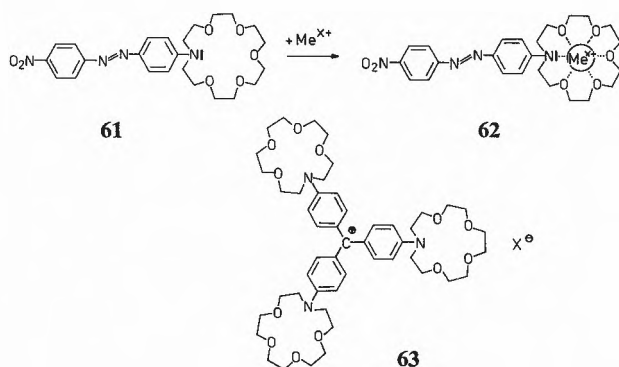
Eine andere Möglichkeit, polarophile Bereiche längs der Lipidketten in die lipophilen Membranen einzubauen, besteht, abgesehen von der Eindotierung von hinreichend langen Oligoethylenglycolthern, vielleicht in der Verwendung von polarophilen Fetten des Typs **60** [26]. Entlang einer geeignet orientierten Kette von Donorzentren könnte ein Kation von einem Ende der Membran zum anderen gelangen, etwa so, wie es in Abb. 11 durch den linear-polymeren **24**-KSCN-Komplex im Kristall nahegelegt wird.



2.4. Farbstoff- und Arzneistoff-Ionophore

Zum Nachweis von Ionen bzw. Ionenkonzentrationen in Geweben bzw. an Membranen könnten sich ionen-

selektive Farbstoffmoleküle eignen, deren chromophore Gruppen durch intramolekular gekoppelte Kronenethereinheiten auf bestimmte Ionen ansprechen. Einfache Beispiele sind Azo- (**61**) und Triphenylmethan-Farbstoffe **63** [27]. Ist die Farbstoffkomponente ein Fluorophor, so lässt sich mit Fluoreszenzmethoden die Wechselwirkung von Kationen mit dem Farbstoffkronenether an und in Membranen detektieren, ausserdem können Rückschlüsse auf Membranstrukturänderungen in der Nachbarschaft des Fluorophors gezogen werden [28].



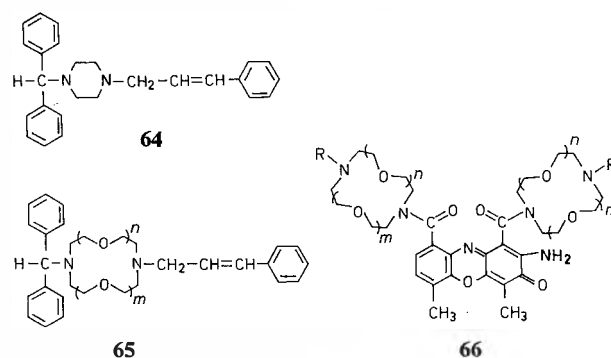
Je nachdem, ob das passende Kation durch den Kronenether-(Cryptand)-ring in der Nähe der auxo- oder anti-auxochromen Gruppe fixiert wird, erhält man mehr oder weniger starke hypsochrome oder bathochrome Verschiebungen bzw. Intensitätsänderungen. Es ist zu hoffen, dass Farbstoffkronenether zur Alkali-/Erdalkalium-Bestimmung, z. B. in der medizinischen Diagnostik, eingesetzt werden können.

Auf der Vorstellung, dass man mit an Arzneistoffmoleküle angehefteten Kronenetherringen die Wechselwirkung mit physiologischen Kationen sowie die Lipophilie/Hydrophilie-Balance und damit Übergänge z. B. an der Blut/Hirn-Schranke gezielt verändern kann, basieren auch die Synthesen von Arzneistoffkronenethern, bei denen (z. T. bewährte) Arzneimittel-Grundstrukturen an ionenselektive Ionophore geheftet sind [29].

Ein einfaches Beispiel ist das Cinnarizin (**64**, Gigan-ten®), das aus einem mit pharmakophoren bzw. haptophoren Gruppen versehenen Piperazinring besteht. Man kann das Piperazin als kleinsten Diazakronenether auffassen und dessen Ionenselektivität und Komplexkonstante durch Ersatz mit anderen Diazakronenethern variieren. Man wird dann u. U. eine durch die veränderte Wechselwirkung mit physiologischen Kationen (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) modifizierte Verteilung des Kronenether-Arzneistoffs **65** bzw. seiner Metaboliten auf Gewebe bzw. Organe erwarten können [2b]. Dies sollte sich physiologisch auswirken, da für viele Arzneimittel eine Wechselwirkung mit Kationen erwiesen ist. Dies gilt analog für andere Stoffgruppen wie z. B. Noradrenalin, Adrenalin, Dop-

amin, deren Brenzkatechin-Systeme kronenetherartig überbrückt wurden [30]. Die Komplexierung mit Kationen an ungefähr derselben Stelle wie vor der Überbrückung erscheint, wenn auch modifiziert, möglich; dabei lässt sich die Selektivität gegenüber Calcium- bzw. Magnesiumionen, die dabei eine Rolle spielt, in weiten Grenzen modifizieren.

Für das cancerostatisch wirksame Actinomycin ist gleichfalls eine Wechselwirkung mit physiologischen Kationen nachgewiesen, die auf die beiden Cyclopeptid-Einheiten zurückgeführt wird, deren Hohlraum nach Molekülmodellen ähnlich dem der Diazakronenether in dem modifizierten Cryptamycin **66** ist; lediglich die Peptidringe des Actinomycins sind durch Kronenether ersetzt [29b]:



Da Actinomycin guaninspezifische Interkalationskomplexe mit Nucleinsäuren bildet, in welchen die benachbarten Amino- und Carbonylgruppen des kondensierten Ringsystems zur Bindung beitragen, könnte ein Teil der Wirkung erhalten bleiben. Die Wechselwirkung mit den Kationen kann durch verschiedene Kronenetherringweiten modifiziert werden. Es bleibt abzuwarten, wie diese und andere Substitutionen, die derzeit auch in der Reihe der Barbiturate, Cyclophosphamide, Penicilline, Morphine durchgeführt werden, sich auswirken.

3. Hohlräume für Neutramoleküle

3.1. Krakenmolekül-Neutralkomplexe

Mit Donoratom-haltigen Seitenketten hexasubstituierte Benzolabkömmlinge wie **44** eignen sich nicht nur als Phasentransfer-Substanzen und -Katalysatoren [20], sondern bilden auch kristalline, stöchiometrische Komplexe mit verschiedenartigen Neutramolekülen wie Dimethylformamid, Acetamid, Pyridin, Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff, Pyridinen und sogar mit Kronenethern wie [12]Krone-4, [15]Krone-5 und [18]Krone-6.

Es ist wahrscheinlich, dass diese Komplexe nur im kristallisierten Zustand existieren, d. h. dass die Gastmoleküle in intermolekularen Hohlräumen eingebaut werden, die beim Aufbau des Kristallgitters der Krakenmoleküle freibleiben. Allerdings ist bisher auch

nicht ausgeschlossen, dass in einigen Komplexen mit Hilfe der Krakenarme intramolekulare Pseudohohlräume gebildet werden.

3.2. Endopolarophile Hohlräume und Pseudohohlräume (für organische Gastmoleküle)

Von besonderem Interesse ist der Befund, dass nicht nur Kationen, sondern auch polare Neutalmoleküle wie Thioharnstoff und Harnstoff durch *nichtcyclische* kronenetherartige Neutralliganden komplexiert werden können [32]. Abb. 14 zeigt die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Ligandkonformation und die Bindungsverhältnisse im 6-Thioharnstoff-Komplex [33]:

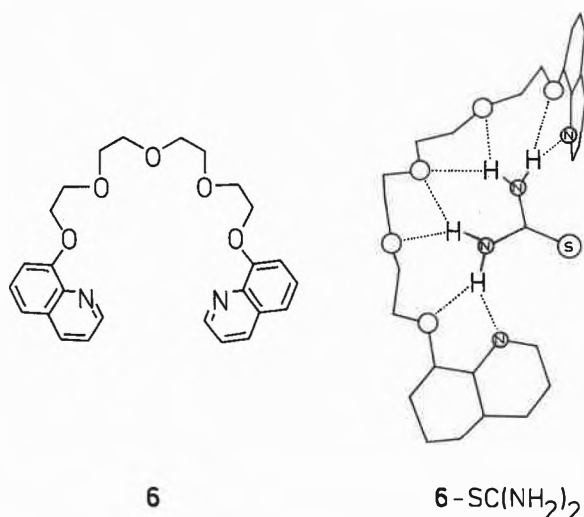


Abb. 14: Stereochemie des 6-Thioharnstoff-Komplexes.

Besonders interessant sind die zweigegabelten Wasserstoffbrücken zwischen einzelnen Ethersauerstoffatomen und beiden Aminogruppen. Dieser Komplex ist ein primitives Modell für einen Urease-Harnstoff-Komplex. Eine Reihe weiterer offenkettiger Kronenether, insbesondere solche mit Pyridin-N-oxid-Einheiten, bilden kristallisierte 1:1-Komplexe mit Harnstoffen und Thioharnstoff [34].

3.3. Grosse endolipophile Hohlräume: Cyclodextrin-Cascaden-Komplexe

Die α -, β - und γ -Cyclodextrine (CD), an deren Aufbau 6, 7, 8 Glucoseeinheiten beteiligt sind, weisen grosse, durch ins Innere gerichtete CH-Gruppen eingegrenzte lipophile Hohlräume auf, deren konische Gestalt in Abb. 15b skizziert ist. Entsprechend dem eingangs referierten Zitat Benders [1] werden diese Hohlräume seit Cramer immer wieder und neuerdings vermehrt als Rezeptoren für Gastmoleküle zur selektiven Reaktionslenkung bei Synthesen bzw. zur Demonstration und Simulation enzymanaloger Umsetzungen angewendet.

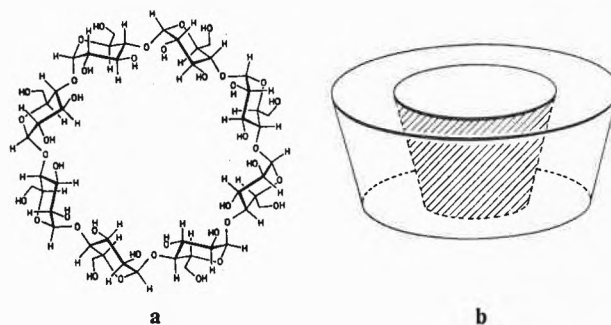


Abb. 15: (a) γ -Cyclodextrin und (b) dessen konischer endolipophiler Hohlraum.

Vor kurzem gelang es uns, kristalline stöchiometrische Komplexe des γ -CD (67) mit Kronenethern wie [12]Krone-4, [18]Krone-6, [2.2]Diazakrone und Cryptanden wie [2.1.1], [2.2.1], [2.2.2] als Gastmoleküle zu isolieren. Ausserdem konnten kristalline 1:1:1-Cascadenkomplexe aus γ -Cyclodextrin, Kronenether- bzw. Cryptand und Metallkation hergestellt werden (Tabelle 2) [35].

3.4. Grosse flexible Hohlräume mit polaren und apolaren Bereichen

Die Synthese lipophiler, multicyclischer Hohlraum-moleküle lässt sich nach dem Muster einer Schneekette durch Wiederholung immer gleicher Reaktionsfolgen («repetitive Synthese») vereinfachen [36] (siehe Abb. 16a und b).

Tabelle 2: γ -Cyclodextrin als Wirtsmolekül für Kronenether, Cryptanden und deren Metallkomplexe

Gastmolekül	Stöchiometrie Wirt : Gast	Cascadenkomplex	Stöchiometrie
[12]Krone-4	1:1	[12]Krone-4 $\subset$ LiSCN	1:1
[18]Krone-6	2:1		
[2.1]Diazakrone	2:1		
[2.2]Diazakrone	2:1		
DC [18]Krone-6	2:1		
O ₅ Chin ₂ (6)	2:1		
[1.1.1]Cryptand	1:1:2 H ₂ O		
[2.1.1]Cryptand	1:1:1 H ₂ O		
[2.2.1]Cryptand	2:1	[2.1.1] $\subset$ LiClO ₄	1:1:1 H ₂ O
[2.2.2]Cryptand	2:1:1 H ₂ O	[2.1.1] $\subset$ LiSCN	1:1:1 H ₂ O
		[2.2.1] $\subset$ Ca(SCN) ₂	2:1
		[2.2.2] $\subset$ LiClO ₄	2:1
		[2.2.2] $\subset$ Ba(SCN) ₂	2:1

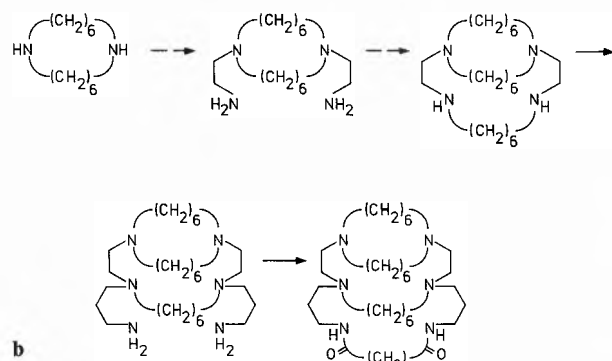
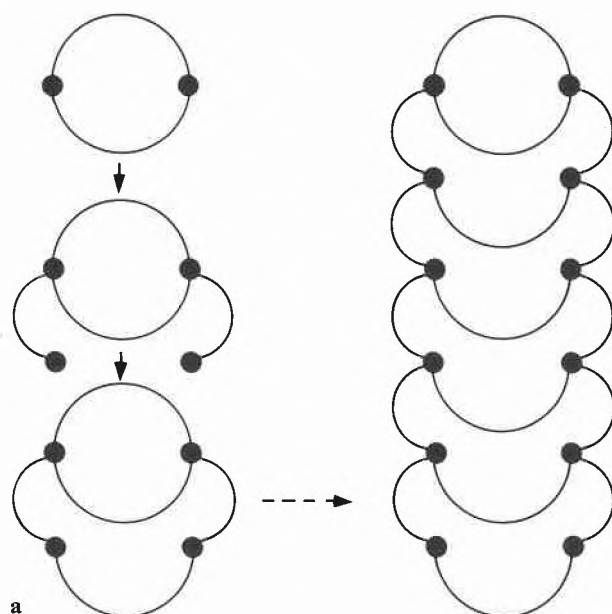


Abb. 16: Repetitive Synthese (Schneekettenmuster): (a) Prinzip, (b) mit Polymethylenbrücken.

Bei Oligoetherketten versagte diese konkrete Umsetzungsfolge; eine modifizierte Schneeketten-artige Synthese bewährt sich hier besser [36b]:

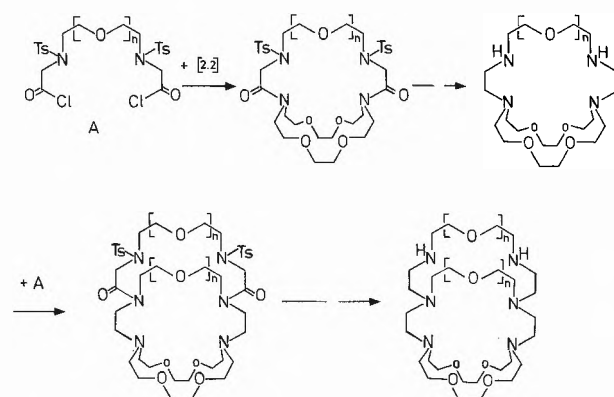
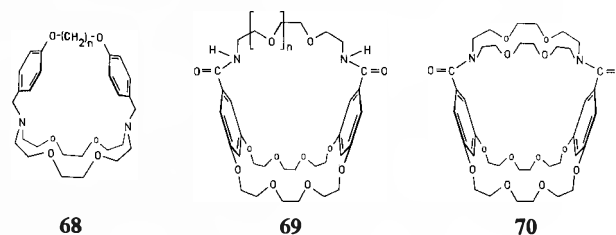
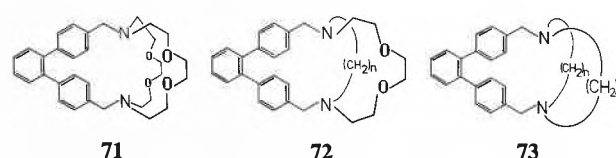


Abb. 16c: Repetitive Synthese polarophiler Multicyclen mit Schneekettenmuster.

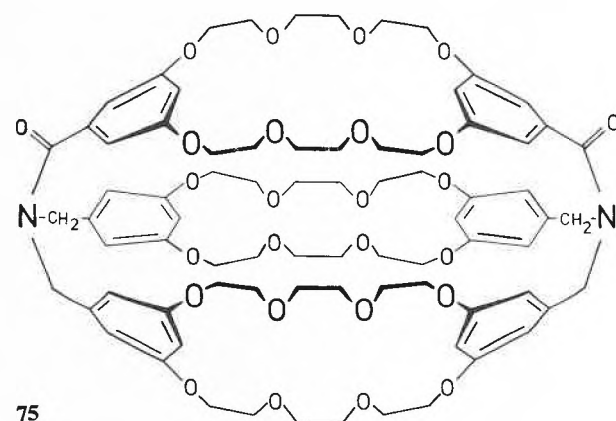
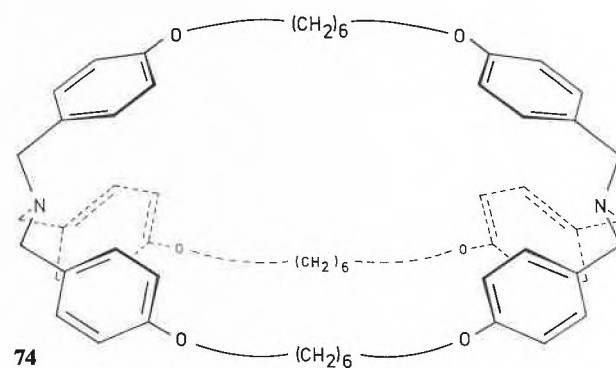
Moleküle mit grossem, von wenigstens drei Seiten eingerahmtem Hohlraum und endolipophilen sowie endopolarophilen Bereichen stellen 68–70 [37] dar:



sowie die durch das o-Terphenylsystem als Spacergruppe in ihrer Ausdehnung fixierten Cyclen 71–73 [38].



Einen sehr flexiblen Hohlraum bildet das sehr langkettige Catapinat 74 [39]. Für solche Wirtsmoleküle sind Gastmoleküle, z.B. 1,ω-Dicarbonsäuren vorgesehen, die ausser durch die vergleichsweise schwachen hydrophoben Wechselwirkungen zusätzlich durch Salz-bildung im Innern des Hohlraums (z.B. Protonierung der N-Atome) stabilisiert werden. Auch die Quarternierung der N-Atome im Hohlrauminneren erscheint möglich.



Wohl den grössten derzeit bekannten, sehr flexiblen, allseitig (sechsfach) umgrenzten Hohlraum, der wahlweise (je nach Lösungsmittel) exolipophil/endopolarophil und umgekehrt sein könnte, weist der Polycyclus 75 auf [39]. Ein geeignetes Gastmolekül könnte p-Phenylendiessigsäure sein.

4. Anwendungen von Kronenethern, Cryptanden, Podanden

In Tabelle 3 ist eine Übersicht über Anwendungsbeispiele, auch erst diskutierte und potentielle, gegeben. Besonders weit gediehen sind die Anwendungen auf chemisch-synthetischem Gebiet, d. h. bei Kronenether-assistierten bzw. -katalysierten sowie Phasentransfer-Reaktionen [2b].

5. Ausblick

Abgesehen von zunehmenden Anwendungen der Kronenether ist zu erwarten, dass in Zukunft Wirtsmoleküle mit noch grösseren und zudem auf bestimmte Gastmoleküle zugeschnittenen, spezifischen Hohlräumen zugänglich werden. Die die Eigenschaften nach aussen bestimmende Peripherie der Wirtsmoleküle wird dem zu verwendenden Medium angepasst werden können. Auf diese Weise wird den bisher in der Chemie

fast ausschliesslich behandelten konvexen Neutralmolekülen, Kationen und Anionen ein Potential von (konkaven) Hohlraumverbindungen gegenübergestellt werden, die wie Schlüssel und Schloss räumlich dazupassen. Eine synthetische und Komplex-Chemie mit «umgekehrtem bzw. doppeltem Raumbedarfsvorzeichen» kann beginnen. Vielleicht lassen sich sogar «künstliche» sphärische Hüllen schaffen, in die sich Viren in Ermangelung ihres Proteinmantels nach Art der Einsiedlerkrebse reversibel oder irreversibel einnisten.

Die Ergebnisse aus der eigenen Arbeitsgruppe sind den Mitarbeitern zu verdanken, deren Namen in den Literaturziten genannt sind. Für die Förderung einzelner Untersuchungen danke ich dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen. Herrn Dr. E. Weber, Dipl.-Chem. M. Herzhoff, K. Böckmann, H. Sieger, M. Wittek und Fr. B. Jendry bin ich für Hilfen bei der Herstellung des Manuskripts sehr dankbar.

6. Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- 1 Übersicht: M. L. Bender und M. Komiyama: Cyclodextrin Chemistry, Springer Verlag, Berlin 1978.
- 2 Vgl. J. W. Westley, N. J. Nutley: Biosynthesis, Structure and Activity of the Carboxylic Acid Ionophores; Übersichten:

Tabelle 3: Zur Anwendung von Kronenethern [2b]

im Gange:	potentiell/spekulativ:
Phasentransfer	Übergangsmetallkatalysatoren für Metathese etc. (auch chirale)
Lösen von (schwerlöslichen) Salzen in org. Lösungsmitteln	Wasserentsalzung
Anionaktivierung (Basizitäts-Steigerung, Nucleophilie-Erhöhung)	Galvanotechnik
Einsparen aprotischer Lösungsmittel	Textilappretur
Phasentransfer-Katalyse chemischer Reaktionen	Metallgewinnung (Gold, Uran)
Polymerisations-Katalyse	«Ätzen» von Metallen, Salzen, Optiken in organischen Lösungsmitteln (Mikroprozessortechnik)
Oxidationen, Reduktionen	Medizin, Pharmazie (Ionengleichgewichte, bone seekers, Steinbildungen, Gicht, herzkaktive Ionophore)
Trennung von Ionenaggregaten	Med.-diagnost. Nachweismethoden (Kationen, Anionen, Harnstoff etc.)
Analytische Trennung von Kationen (auch Oniumionen) und Anionen	Vulkanisation
Isotopentrennung: U, Ca, Na	Erdöltechnik (BaSO ₄)
Enantiomerentrennung	Analytische Trennung von Neutralmolekülen
Kronenether-Harze (Aminosäureracemat-Trennung)	Molekulare Verkapselung organischer Moleküle
Photographische Schichten (Ag-Salz-Korngrössen-Äquilibrierung)	
Akkumulatoren-Leitsalzträger	
Einbetten von Salzen bzw. Ionen in lipophile Matrizen (Lamma-Spektrometrie) ⁴⁰	
Ionensensitive Mikroelektroden (K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , UO ₂ ²⁺ etc.)	
⁸⁵ Sr-Decorporierung (Intoxikationen)	
Physiologie, Molekularbiologie, Membranologie (Carrier-, Kanalmechanismen des Ionentransports durch Membranen)	
Multicarrier-Transport	

- a) R.K.Saini, R.K.Hester, P.Somani und B.C.Pressman: J. Cardiovasc. Pharmacol. 1 (1979) 123;
- b) F.Vögtle und E.Weber, Kontakte (Merck), 1/77, 11; 3/78, 36; F.Vögtle, E.Weber und U.Elben, Kontakte (Merck), 1/79, 3.
- 3 Prof. W.Saenger, Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin, Göttingen, danke ich sehr für seine Kooperation, die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und für die Mitteilung der Ergebnisse vor der Veröffentlichung.
- 4 E.Weber und F.Vögtle, Chem. Ber. 109 (1976) 1803.
- 5a) Übersicht: E.Weber und F.Vögtle: Angew. Chem. 91 (1979), im Druck;
- b) F.Vögtle und H.Sieger: Angew. Chem. 89 (1977) 410; Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 16 (1977) 396.
- 6a) B.Tümmmler, G.Maass, F.Vögtle, H.Sieger, E.Weber und U.Heimann: J. Am. Chem. Soc. 101 (1979), im Druck; vgl. auch
- b) B.Tümmmler, G.Maass, W.Wehtner, E.Weber und F.Vögtle: J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 4863. Herrn Prof. G.Maass sei an dieser Stelle für die Zusammenarbeit sehr gedankt.
- 7 W.Rasshofer, G.Oepen und F.Vögtle: Chem. Ber. 111 (1978) 419.
- 8 W.Rasshofer, G.Oepen, W.M.Müller und F.Vögtle: Chem. Ber. 111 (1978) 1108.
- 9a) J.Grandjean, P.Laszlo, F.Vögtle und H.Sieger: Angew. Chem. 90 (1978) 902; Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 17 (1978) 856;
- b) Herrn Prof. P.Laszlo sowie Herrn Dipl.-Chem. W.Offermann danke ich sehr für ihr Engagement.
- 10 W.Saenger, H.Brand, F.Vögtle und E.Weber, in B.Pullmann und N.Goldblum (Hrsg.), «Metal-Ligand Interactions in Organic Chemistry and Biochemistry», Part 1, S. 363, D.Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland 1977.
- 11a) U.Heimann und F.Vögtle: Angew. Chem. 90 (1978) 211; Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 17 (1978) 197;
- b) H.Sieger und F.Vögtle: Angew. Chem. 90 (1978) 212; Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 17 (1978) 198.
- 12 H.Sieger und F.Vögtle: Tetrahedron Lett. 1978, 2709.
- 13 F.Vögtle, H.Sieger und W.M.Müller: J. Chem. Res. (S) 1978, 398; (M) 1978, 4848.
- 14a) W.Rasshofer, W.M.Müller und F.Vögtle: Chem. Ber. 112 (1979), im Druck; vgl.
- b) K.Frensch, G.Oepen und F.Vögtle: Liebigs Ann. Chem. 1979, im Druck.
- 15 U.Heimann und F.Vögtle: Chem. Ber. 112 (1979), im Druck.
- 16a) Vgl. U.Heimann und F.Vögtle: Chem. Ber. 111 (1978) 2757;
- b) U.Heimann und F.Vögtle: unveröffentlicht.
- 17 G.Weber und W.Saenger: Angew. Chem. 91 (1979) 237; Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 18 (1979) 227.
- 18 G.Weber, W.Saenger, F.Vögtle und H.Sieger: Angew. Chem. 91 (1979) 234; Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 18 (1979) 226.
- 19 H.Sieger und F.Vögtle: noch unveröffentlicht.
- 20a) F.Vögtle und E.Weber: Angew. Chem. 86 (1974) 896; Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 13 (1974) 814;
- b) R.Fornasier, F.Montanari, G.Podda und P.Tundo: Tetrahedron Lett. 1976, 1381;
- c) vgl. J.A.Hyatt: J. Org. Chem. 43 (1978) 1808.
- 21 Übersicht: J.-M.Lehn: Pure Appl. Chem. 50 (1978) 871.
- 22 F.Vögtle, W.M.Müller, W.Wehtner und E.Buhleier: Angew. Chem. 89 (1977) 564; Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 16 (1977) 548.
- 23 F.Vögtle, W.M.Müller, E.Buhleier und W.Wehtner: Chem. Ber. 112 (1979) 899.
- 24 U.Heimann, M.Herzhoff und F.Vögtle: Chem. Ber. 112 (1979), 1392.
- 25 E.Buhleier, W.Wehtner und F.Vögtle: Chem. Ber. 112 (1979) 546, 559.
- 26 U.Heimann und F.Vögtle: unveröffentlicht.
- 27a) J.P.Dix und F.Vögtle: Angew. Chem. 90 (1978) 893; Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 17 (1978) 857;
- b) J.P.Dix und F.Vögtle: Chem. Ber. 112 (1979), im Druck.
- 28 B.Tümmmler, D.Spielmann, G.Maass und F.Vögtle: Biophysik-Tagung Ulm, 1.-4. Oktober 1978.
- 29a) F.Vögtle und U.Elben: Chem. Ber. 111 (1978) 1434;
- b) U.Elben und F.Vögtle: J. Chem. Res. (S) 1978, 316; (M) 1978, 3791;
- c) U.Elben, B.Fuchs, K.Frensch und F.Vögtle: Liebigs Ann. Chem. 1979, im Druck.
- 30 F.Vögtle und B.Jansen: Tetrahedron Lett. 1976, 4895.
- 31 E.Weber, W.M.Müller und F.Vögtle: Tetrahedron Lett. 1979, im Druck.
- 32 W.Rasshofer und F.Vögtle: Tetrahedron Lett. 1978, 309.
- 33 I.-H.Suh und W.Saenger: Angew. Chem. 90 (1978) 565; Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 17 (1978) 534.
- 34 F.Vögtle, W.Rasshofer, G.Oepen und F.Luppertz: Liebigs Ann. Chem. 1979, im Druck.
- 35 F.Vögtle und W.M.Müller: Angew. Chem. 91 (1979), im Druck.
- 36a) E.Buhleier, W.Wehtner und F.Vögtle: Synthesis 1977, 155;
- b) unveröffentlicht.
- 37a) N.Wester und F.Vögtle: J. Chem. Res. (S) 1978, 400; (M) 1978, 4856;
- b) N.Wester und F.Vögtle: Chem. Ber. 112 (1979), im Druck.
- 38 L.Rossa und F.Vögtle: noch unveröffentlicht.
- 39 N.Wester und F.Vögtle: noch unveröffentlicht.
- 40 R.Kaufmann, F.Hillenkamp und R.Wechsung: «Laser Microprobe Mass Analysis», European Spectroscopy News 20 (1978) 41.

Vortragsreferate

Basler Chemische Gesellschaft

26. April 1979

Prof. Dr. K.Wüthrich, Institut für Molekularbiologie und Biophysik, ETH-Hönggerberg, CH-8093 Zürich

Leben in biologischen Makromolekülen

Das von den Ergebnissen der kristallographischen Untersuchungen geprägte Bild der strukturellen Vielfalt in biologischen Makromolekülen kann aufgrund von experimentellen Untersuchungen in Lösung und theoretischen Überlegungen wesentlich erweitert werden. Dabei sind zwei wesentlich verschiedene Verhaltensweisen von Biopolymeren zu unterscheiden. Einerseits scheint eine Gruppe von Verbindungen unter verschiedenen äusseren Bedingungen grundsätzlich verschiedene räumliche Strukturen

anzunehmen und sich so durch Änderung der Molekülform an verschiedene Umgebungen anzupassen. Ein eingehend untersuchter Vertreter dieser Gruppe von Verbindungen ist das Polypeptidhormon Glucagon. Ein wesentlich unterschiedliches Verhalten wird für «typische» globuläre Proteine beobachtet, die die äussere Molekülform unter verschiedenen Bedingungen weitgehend beibehalten, zum Beispiel in Kristallen und in Lösung. Bei dieser zweiten Gruppe von Biopolymeren richtet sich das Hauptinteresse einer Ergänzung der röntgenographischen Untersuchung darauf, die Kenntnisse über die Kristallstruktur durch Daten über die innere Moleküldynamik zu vervollständigen. Am Beispiel des Glucagons wurde illustriert, dass hochauflösende ^1H NMR Studien unabhängig von kristallographischen Daten eine aussagekräftige Methode darstellen zur Charakterisierung

von Polypeptidkonformationen in Lösung. Es wurde gezeigt, dass die in Glucagon-Einkristallen beobachtete helikale Struktur des Glucagon-Moleküls in verdünnter wässriger Lösung nicht erhalten bleibt und dass wenigstens ein Fragment der Polypeptidkette eine von einer Helix verschiedene bevorzugte Konformation aufweist [1]. Dies weist auch darauf hin, dass bei der Extrapolation von Kristallstrukturdaten auf die bei der Bindung am Rezeptor vorliegende aktive Konformation [2] Vorsicht geboten ist. Um weitere direkte Einblicke in das Verhalten von Glucagon unter verschiedenen äusseren Bedingungen zu erhalten, werden die NMR-Studien an in deuterierten Dodecylphosphocholin-Mizellen gebundenem monomeren Glucagon weitergeführt. Aufgrund der ersten Ergebnisse weist die in der Mizelle vorliegende Molekülform spektrale Eigenschaften auf, die deutlich von denjenigen des monomeren Glucagons in wässriger Lösung abweichen.

Die Anwendung von spektroskopischen und theoretischen Methoden zur Charakterisierung der internen Dynamik von globulären Proteinen in Lösung wurde am Beispiel einer Reihe von Protease-Inhibitoren illustriert. Eine Zusammenfassung dieser Arbeiten erschien kürzlich in einem Autoreferat eines vor der Berner Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages [3].

Autoreferat

Literatur

- 1 C. Bösch, A. Bendi, M. Oppliger and K. Wüthrich: Eur. J. Biochem. 91 (1978) 209–214.
- 2 K. Sasaki, S. Dockerill, D. A. Adamiak, I. J. Tickle and T. Blundell: Nature 257 (1975) 751–757.
- 3 K. Wüthrich: Chimia 33 (1979) 196.

Basler Chemische Gesellschaft

17. Mai 1979

Prof. H. Gobind Khorana, MIT, Cambridge USA

Total Synthesis of a Biologically Functional Gene

Methods were developed in the Fifties and Sixties for the chemical synthesis of short chains of deoxyribopolynucleotides of specific sequences. In the late Sixties, a three-phase methodology for the synthesis of high molecular weight double-stranded DNA was developed. These included the following:

The DNA in the double-stranded form is carefully divided into short single-stranded segments with suitable overlaps in the complementary strands. All the segments are chemically synthesized starting with protected nucleosides and mononucleotides. The 5'-OH ends of the appropriate oligonucleotides are then allowed to form bihelical complexes in aqueous solution and the latter are joined end to end by polynucleotide ligase to form

E. COLI TYROSINE tRNA PRECURSOR

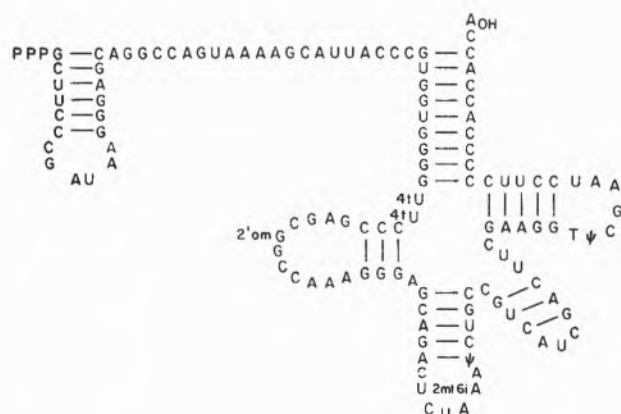


Fig. 1: The primary nucleotide sequence of an *E. coli* tyrosine tRNA precursor.

covalently linked duplexes. Subsequent head-to-tail joining of the short duplexes leads to the total DNA. A synthetic target chosen was the gene corresponding to a suppressor transfer RNA (Fig. 1).

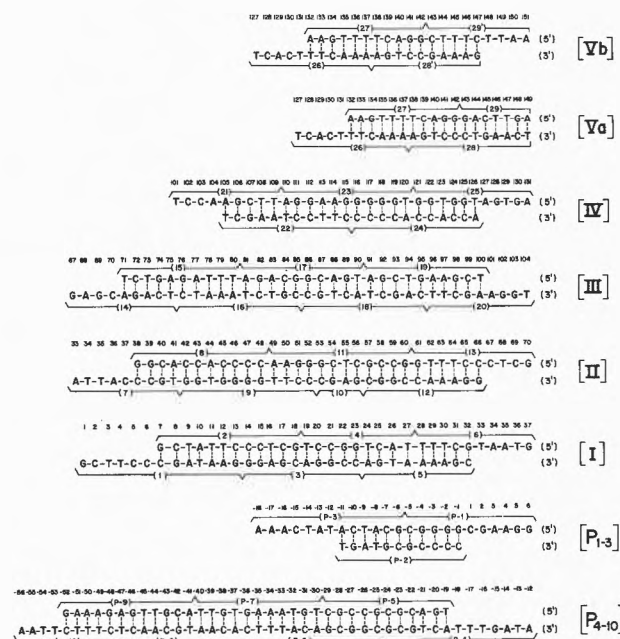


Fig. 2: Plan for the total synthesis of the *E. coli* tyrosine suppressor tRNA gene including the promoter region and the region containing the processing signal adjoining the C-C-A end.

Recently, this goal has been accomplished. The work involved (i) the synthesis of a 126-nucleotide-long bihelical DNA corresponding to a known precursor to the tyrosine suppressor transfer RNA (Fig. 1) and (ii) the sequencing of the promoter region and the distal region adjoining the C-C-A end, which contained a signal for the processing of the RNA transcript. The total project involved synthesis of the short duplexes shown in Figure 2 and

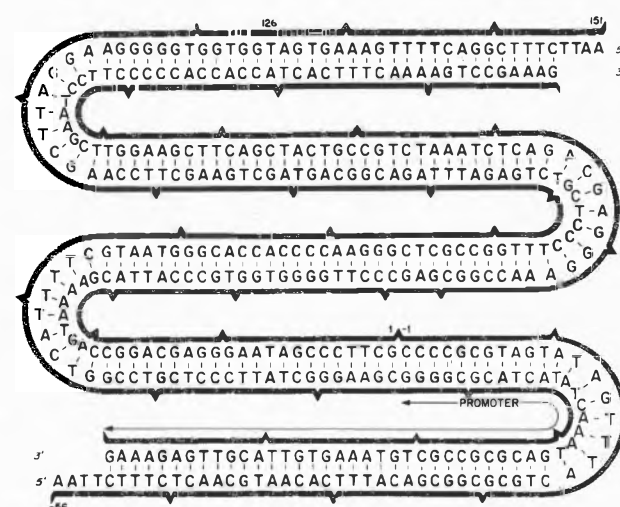


Fig. 3: Synthetic tyrosine suppressor tRNA gene.

the ultimate total synthesis of the 207 base-pair-long DNA (Fig. 3). The synthetic gene includes the control elements as well as the *Eco* RI restriction endonuclease specific sequences at the two ends.

Chemical and biological activity of the synthetic gene has been discussed. Summarized by the author

Praxis, Technik

Die Anfänge der photographischen Industrie in Zürich von 1880–1926



Walter Baur *

Die Photogeschichte Zürichs steht mit dem Photographischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule in engem Zusammenhang. Schon sieben Jahre vor dessen Gründung begann Dr. *Tuchschmid* (1847–1883) über Photochemie zu lesen; nach dessen Tod im Jahre 1883 wurde Dr. *Barbieri* (1852–1926) sein Nachfolger. 1886 wurde das Photographische Institut gegründet, Dr. Barbieri wurde zu dessen Vorsteher und 1889 zum Professor ernannt; er leitete das Institut bis zu seinem Tode im Jahr 1926. Wie gross das Interesse an der Photographie war, zeigt, dass Professor Barbieri im Wintersemester 1886/87 in der Vorlesung, die 2 Wochenstunden dauerte, 81 Hörer hatte, im Praktikum waren es 33 Teilnehmer.

Professor Barbieri war auch lange Zeit Präsident des Photographen-Clubs Zürich und der Photographischen Gesellschaft Zürich, und so stand er laufend in Kontakt mit den Herstellerfirmen. Oft wurde Professor Barbieri um Rat gebeten, oder man sandte ihm Muster von Papieren und Trockenplatten, oder auch andere Neuentwicklungen zur Begutachtung. Die Prüfungsunterlagen, Dokumentationen, Bildmaterial und die wichtigste Korrespondenz klassierte Professor Barbieri ordentlich nach Sachgebieten.

Bei Räumungsarbeiten im Institut bin ich auf all diese Dokumente gestossen, und so konnten sie vor dem Verlust gerettet werden; deshalb war es mir möglich, diese Arbeit auszuführen.

Die Photographie, erfunden von den beiden Franzosen *Nicéphore Niépce* (1765–1833) und *Louis Jacques Mandé Daguerre* (1781–1851), wurde am 19. August 1839 der Öffentlichkeit vorgestellt. Die französische Regierung kaufte die Erfindung, die nun jedermann auf der gan-

zen Welt frei zur Verfügung stand. Schon fünf Jahre später kam:

Johannes Ganz (1821–1886) von Bülach nach der Kantonshauptstadt Zürich, um seinen gelernten Beruf als Lithograph auszuüben. Im Jahre 1844 wurde seine Firma als Lithographie ins Handelsregister eingetragen. Um seine Bilder nicht mehr zeichnen zu müssen, erlernte der künstlerisch und technisch hochbegabte junge Mann von reisenden Photographen die Kunst der Photographie. Das 1859 eröffnete Photo-Atelier nahm einen grossen Aufschwung, so dass sich ein Umsiedeln in die neuen Räumlichkeiten an der Bahnhofstrasse im Jahre 1868 aufdrängte. Ende der siebziger Jahre konstruierte Johannes Ganz einen mit Petrollampe betriebenen Projektor, den er «Pinakoskop» nannte. Die vier verschiedenen Modelle waren im In- und Ausland sehr gefragt, und der Name Ganz wurde auch durch den Vertrieb von über 4000 selbst hergestellten Projektionsbildern weitherum bekannt. Diese fanden in Schulen und Instituten als Anschauungsmaterial Verwendung und umfassten die Gebiete der Länderkunde, Anatomie, mikroskopische Ansichten, Zoologie und Geologie. Ganz konstruierte auch eine Vorrichtung, um die Bilder zweier Projektoren zu überblenden, und was man damals «Nebelbilder» nannte, ist keine Erfindung unserer Zeit. Als 1886 Johannes Ganz starb, übernahm Rudolf Ganz (1848–1928) das Geschäft, während sein zweiter Sohn Julian Ganz (1844–1892) in Brüssel ein Photo-Atelier eröffnete. Rudolf Ganz' Sohn Emil arbeitete einige Jahre bei Smith in Zürich, mit dem er nach England ging, blieb bis 1899 dort, übernahm nach seiner Rückkehr das väterliche Geschäft, verbesserte die Herstellung der Diapositive und gründete die Firma Ganz & Co. als Spezialgeschäft für Projektion.

Nachdem sich die Gelatine-Trockenplatten gegen die achtziger Jahre allmählich durchzusetzen begannen, war *Robert Scheuermeyer* in Zürich der erste, der solche herstellte. Er war Inhaber eines Photoateliers an der Bahnhofstrasse 67 und begann, wie aus einem Inserat im «Düsseldorfer Photographisches Archiv» vom 1. Januar 1885 zu entnehmen ist, Ende 1884 mit der Herstellung von Trockenplatten. Seine «Momentplatten» (der Ausdruck gibt einen Hinweis auf die für damalige Begriffe hohe Lichtempfindlichkeit) stellte er in seiner Fabrik an der Sihlstrasse 93 in Zürich her. Wie einem weiteren Inserat in der Lokalzeitung vom Oktober 1886 zu entnehmen ist, bietet er seine Trockenplatten «den HH Photographen und Amateurs» im Format 13 × 18 cm zum Preise von Fr. 4.– das Dutzend an,

* Zusammenfassung des Vortrages von Walter Baur, gehalten am photographischen Kolloquium an der ETH Zürich, am 11. Januar 1979

auch empfiehlt er sich, «gebrauchte Gläser ungereinigt neu zu begiessen» und verrechnet für das Format 13×18 cm Fr. 3.– das Dutzend. Ende 1886 wechselte er sein Domizil nach der Selnastrasse 52, und im Jahre 1891 wurde wahrscheinlich der Konkurrenzkampf so stark, dass Scheuermeyer seinen Betrieb einstellte.

Ein weiterer Trockenplattenhersteller, über den wir allerdings recht wenig wissen, war *Eduard Kunkeler & Co.*, Zürich. Im Adressbuch 1889 ist lediglich zu finden: Ed. Kunkeler, Fabrikant, Sonnenquai 16, Zürich. Wo seine Fabrikationsräume waren, ist nirgends zu erfahren, doch bestätigt eine erhaltene Verpackungs-Etikette für das Format 13×18 cm, Emulsion No. 134, dass solche Trockenplatten hergestellt wurden. Ein Jahr später findet man bereits keinen Eintrag mehr im Adressbuch.

Ein Unternehmen, das sich mit der Kamera-Fabrikation befasste, war *Jakob Goldschmid & Sohn*. 1859 kam Jakob Goldschmid (Vater) von Winterthur-Neustadt, hintere Gasse, nach Zürich und richtete an der Trittligasse 34 eine Werkstätte für physikalisch-optische Geräte ein. Sein Sohn interessierte sich sehr für die Photographie und begann 1889 das bekannte «Goldschmid Binocle» herzustellen. Diese Kamera patentierte er (Patent No. 1241, vom 30. Juli 1889). Es war eine Geheimkamera, die aussah wie ein Feldstecher. Ein optisches System diente der Mattscheibenbetrachtung, während das andere die Platte belichtete. Über den Mitteltrieb wurden beide Objektive gleichzeitig scharf eingestellt. Der Guillotine-Verschluss ermöglichte, mit zwei verschiedenen Verschluss-Schiebern, eine längere und eine kürzere Verschlusszeit. Zwei Auslöser, pneumatisch und mechanisch, die Plattenkassette und der für den Transport wegschraubbare Betrachtungstubus für die Mattscheibe deuten auf eine teure Kamera hin. Wie viele Exemplare davon hergestellt wurden, ist heute leider nicht mehr feststellbar, jedenfalls ist der Apparat heute ein sehr gesuchtes Sammlerstück. Goldschmid Sohn führte das Optik-Geschäft, das bereits sein Vater an der Rämistrasse betrieben hatte, über die Jahrhundertwende weiter, doch blieb es bei der einen Kamera aus seiner Fabrikation. Der bedeutendste photographische Industriebetrieb war die Trockenplattenfabrik *Dr. J. H. Smith*. John Henry Smith († 1917) war gebürtiger Engländer, absolvierte einen Teil seines Chemiestudiums in Zürich und erwarb sich sein emulsionstechnisches Fachwissen bei der renommierten Firma Mawson & Swan in Newcastle-on-Tyne (England). In einem Zirkularschreiben vom 30. August 1889 teilte Smith mit, dass er an der Casinostrasse 3 in Zürich-Hottingen eine Trockenplattenfabrik eröffne. Hier produzierte er während zwei Jahren mit grossem Erfolg. 1890 übernahm die Firma Engel & Feitknecht in Twann die Vertretung seiner Produkte für die Schweiz, Frankreich, Italien, Spanien und Portugal. Trotz sehr starker Konkurrenz, vor allem aus Deutschland, wagte Smith seine Produkte zu exportieren. Schon zwei Jahre nach Produktionsbeginn

konnte Smith ein reichhaltiges Plattensortiment anbieten; «weisse», «rote» und «grüne» Platten bezog sich auf die Empfindlichkeit. Daneben goss er auch orthochromatische Platten, Abzieh- und Diapositivplatten sowie verschiedene Photopapiere. Aus der Frühzeit dieser Fabrik stammt auch ein Empfehlungsschreiben von Herrn Professor Barbieri, der die Qualität der Smith-Platten mit dem Prädikat «ausgezeichnet» umschreibt und darauf hinweist, dass die namhaftesten Photographen mit Smith-Platten arbeiten.

Allmählich wurden die Räumlichkeiten in Hottingen zu klein, so dass Smith 1891 nach Zürich-Wollishofen (in die Nähe der heutigen «roten Fabrik») umzieht. 1893 konstruierte Smith eine Giessmaschine für die Beschichtung von Trockenplatten, die bei stark gesenkten Produktionskosten eine Kapazität von 400 Platten, 18×24 cm, in der Stunde ermöglichte.

Zur selben Zeit ergaben sich bei der Eastman Kodak Company in Rochester im Sektor der Trockenplattenherstellung Probleme. George Eastman sandte den eben engagierten Abteilungsleiter William G. Stuber auf eine Studienreise nach Europa. Stuber besuchte Smith in Wollishofen und erwarb von ihm im Auftrag der Eastman Kodak Company die Rechte an der Giessmaschine sowie die Kenntnisse von Smiths Emulsion; eine direkte Übernahme europäischer Technologie, die für die Qualität der Kodak-Platten massgebend wurde.

Smith war auch auf dem Sektor der Kinematographie tätig. Nachdem Edison 1893 die Filmkamera erfunden hatte und die Gebrüder Lumière nach ihrem Verfahren die ersten Filme vorführten, konstruierte Dr. Smith einen Kinomatographen, der sowohl als Aufnahme- als auch als Wiedergabegerät verwendet werden konnte. Der 17½-jährige Emil Ganz (1879–1962) war damals bei Smith tätig und durfte seinen Dreharbeiten anlässlich des diamantenen Jubiläums der Königin Viktoria (1897) in London beiwohnen. Die rund 1000 Meter Film, welche Smith in England drehte, wurden noch während einiger Jahre in Schaubuden gezeigt und gingen dann verloren. In den Unterlagen von Professor Barbieri befand sich ein wenige Zentimeter langes Stückchen Film, das Smith wahrscheinlich im Jahre 1896 der ETH zur Begutachtung übersandt hatte, und wir verdanken es dem guten Ordnungssinn von Professor Barbieri, dass uns dieses Dokument frühester Filmgeschichte erhalten blieb.

Abgesehen davon, dass Smith Kinofilmmaterial (sowohl mit Edison- als auch mit Lumière-Perforation) anfertigte, begann er Ende der neunziger Jahre mit der Herstellung von Rollfilmen. Auch das nach 1904 unter der Bezeichnung «Rigi-Platte» und «Rigi-Papier» verkaufte preisgünstigere Material wurde von Dr. Smith in Wollishofen fabriziert.

Bald nach der Jahrhundertwende befasste sich Smith eingehend mit der Farbenphotographie. In Weiterentwicklung des Patents von Adolf Gurtner in Bern (Patent No. 25650, vom 20. Februar 1903), brachte

Smith am 26. August 1903 Patent No. 29446 «Photographische Aufnahme-Platte mit drei lichtempfindlichen Schichten für die Drei-Farbenphotographie» zur Anmeldung, mit dem eine verbesserte Farbwiedergabe möglich war. Mehr Detailzeichnung in den mittleren Tonwerten erreichte Smith mit der mehrschichtigen Farbplatte, für welche er am 16. September 1904 die Patent-No. 32045 erhielt. Drei für verschiedene Spektralbereiche empfindliche Schichten waren durch Kollodium-Zwischenschichten miteinander verbunden. Nach erfolgter Belichtung mussten die drei Schichten sorgfältig abgelöst, einzeln entwickelt und danach eingefärbt werden. Das Trennen der Schichten, ohne diese zu verletzen oder zu zerreißen, stellte anfänglich das grösste Problem dieses Verfahrens dar. Smith konstruierte ein spezielles Gerät und bot seinen Kunden an, das Ablösen im Auftrag durchzuführen.

Zur gleichen Zeit stellte Smith farbige Auskopierpapiere her. Grundlage zu diesem dreischichtigen Papier war ein Patent des in Wien und Berlin lebenden Polen Jan Szczepanik. Smith und Szczepanik haben in der Schweiz am 28. September 1905 zwei vergleichbare Patente (No. 35106, J. Szczepanik, «Kopiermittel zur Herstellung von farbigen Bildern nach dem Ausbleichverfahren»; No. 35228, Dr. J. Smith, «Bildträger für die Mehrfarbenphotographie nach dem Ausbleichverfahren») angemeldet. Entweder lag hier eine enge Zusammenarbeit oder ein gleichgelagerter Gedankengang vor. Heute noch vorhandene «Aneto»-Farbbilder zeigen etwas vermischte Farben, was darauf zurückzuführen ist, dass die Farbstoffe von einer Schicht zur andern diffundieren konnten. Smith stellte in der Wollishofer Fabrik zwei verschiedene Papiere her, und je nachdem konnte zwischen einem dunkelgrauen (empfindlicheren, für zarte Farbbilder) und einem schwarzen (unempfindlicheren, nur im direkten Sonnenlicht verwendbaren) gewählt werden. Herr Professor Eggert hat mit solchem Material 1952 noch einige Versuche gemacht, die zu erstaunlichen Resultaten führten. 1907 fanden Smith und Merckens neue Farbstoffe, die weniger diffundierten und zu besseren Resultaten führten (Patent No. 40060, 30. Januar 1907, «Doppelschichtiger Bildträger»). 1908 verliess Smith die Limmat-Stadt, gründete in Paris eine neue Firma und stellte das «Uto»-Papier noch einige Jahre weiter her.

Eine weitere wichtige Firma der Photoszene Zürichs war die Firma *Egg-Schädler*, die zunächst als Handels- und Vertriebsfirma photographischer Produkte, dann aber auch als Hersteller von Kameras in Erscheinung trat. 1892–95 an der Bahnhofstrasse 94, dann 1896/97 an der Bahnhofstrasse 108, patentierte er 1894 seine Magazin-Kamera (Patent No. 8752, 23. Juli 1894, «Photographischer Apparat», Egg-Schädler & Co.), erwähnt 1896 im Katalog von Georg Meyer & Co., Zürich. Formate: 9×12 , 12×16 , 13×18 cm und Stereo $8,5 \times 17$ cm, mit Suter- oder Goerz-Objektiven. Egg-Schädler ist bis 1907 im Steuerregister erwähnt, somit könnten auch die Helvetia-Kameras, die im Ka-

talog von Carl Pfann in Zürich 1907 angeboten wurden, Egg-Schädler zugeordnet werden. Es ist auch ein «Cosmopolite»-Objektiv vorhanden (aufgeführt im Katalog von Georg Meyer & Co., 1896), das den Namenszug «Egg-Schädler & Co.» trägt; es lässt sich aber heute nicht mehr feststellen, ob er dieselben in Lizenz baute oder nur verkaufte.

Auch auf dem Gebiet der Feinmechanik war um die Jahrhundertwende in Zürich eine bedeutende Firma tätig: *Gottlieb Zulauf* (1871–1959) gründete 1895 die Firma *Zulauf & Co.*, die an der Rietterstrasse 55 eine optisch-feinmechanische Werkstätte einrichtete und bis 15. Februar 1898 ausschliesslich Mikroskope und Spezialapparate herstellte. Am 15. Februar 1898 zog sie nach der Leonhardstrasse 29 um, wo sie mit der Fabrikation von «Aplanaten» (Lizenzbau von Steinheil-Objektiven) begann. Die Konstruktion von zwei Klapp-Kameras mit eingebautem Sektoren-Verschluss, für die Formate $6,5 \times 9$ und 9×12 cm, zwang Zulauf, neue Räumlichkeiten zu suchen, und so zog er nach der nahegelegenen Tannenstrasse 11 um. 1903 begann er mit dem Bau seiner bekannten «Polyskope»-Stero-Kameras, 45×107 und 60×130 mm. Auch der Bau der bekannten Bébé-Kameras, $4,5 \times 6$ und $6,5 \times 9$ cm, die sich als geeigneter Exportartikel erwiesen, zwangen Zulauf, abermals umzuziehen, diesmal nach der Tannenstrasse 15, wo er bis 1907 blieb. In dieser Zeit entwickelte er seine sehr gefragten «Polyskope» weiter:

Polyskop 0	festes Modell in einfacher Ausführung
Polyskop I	festes Modell ohne Naheinstellung
Polyskop II	festes Modell mit Naheinstellung
Polyskop III	festes Modell mit Naheinstellung und Hochverstellbarkeit der Objektive

Erneut machte sich eine Raumknappheit bemerkbar, so dass Zulauf 1908 am Sihlquai 266–268 eine moderne Fabrik baute. Um optimal produzieren zu können, beschränkte er sich auf die beiden Spitzenkameras «Polyskop» und «Bébé», zu denen er auch das Zubehör bis zu den Ledertaschen selbst anfertigte. 1909 wurden die Zulauf-Produkte an der Internationalen Photographischen Ausstellung in Dresden mit der goldenen Medaille ausgezeichnet. Daraufhin setzte sich die Firma ICA in Dresden mit Zulauf in Verbindung und offerierte ihm die Übernahme seiner Produktion. Gottlieb Zulauf wurde am 1. Januar 1912 Mitglied des Vorstandes der ICA in Dresden, und so erlosch in unserem Lande die bedeutendste Herstellerfirma photographischer Apparate.

In der Zeit um die Jahrhundertwende haben in Zürich noch einige Firmen existiert, die sowohl photographisches Material herstellten als auch nur vertrieben haben. Auch die minutiöseste Geschichtsforschung kann hier kaum eine klare Trennungslinie ziehen, da die wesentlichsten Angaben schon damals verschwiegen wurden. So zum Beispiel die Fabrik photographischer Papiere «*Photos AG*» in Zürich und Wädenswil, ein Unternehmen, dessen Geschichte kaum je lük-

kenlos geschrieben werden kann, obwohl noch einige Originalpackungen ihrer Papierfabrikation erhalten sind. Sie zog 1899 von Zürich nach Wädenswil, wo bis 1916 Platinbromid-Papiere hergestellt wurden. Dann verschwand die Firma aus Wädenswil, und sowohl Einzelheiten aus der Zürcher Zeit vor 1899 als auch das Schicksal nach 1916 sind in Vergessenheit geraten. Ein weiteres beliebtes Photopapier hatte in der Umgebung von Zürich seinen Ursprung: das Casoidin-Papier. Sein Erfinder, *Otto Buss* (1871–1906), verwendete Milcheiweiss-Präparate zu dessen Herstellung, die er 1903 in seiner Fabrik in Rüschlikon begann. 1918 wurde die Produktion nach Glarus verlegt, während im Zürcher Werk verschiedene photochemische Produkte (z. B. «Grapholin»-Retuschierlösung) hergestellt wurden. 1922 stellte die Firma *Buss & Co.* ihre Produktion ein. Ein weiterer Betrieb, über den wir wenig wissen, ist die Fabrik photochemischer Produkte von Prof. *L. Micciullo*, die um 1900 an der Seefeldstrasse 96 existierte. Hier hat die Zeit nahezu alle Spuren verwischt, man weiss lediglich, dass Professor Micciullo Tönungsbäder für Bromsilberschichten herstellte. Auch vom Photohaus *Georg Meyer & Co.*, welches sich von

1896–1901 am Bahnhofplatz, Ecke Waisenhausstrasse, befand, ist uns nur bekannt, dass Satinierungsmaschinen aus eigener Fabrikation verkauft wurden.

1901 ging *Georg Meyer & Co.* in die Firma *Meyer & Kienast* über, die «Meyka»-Platten verkaufte. Ob es sich um Gelatine-Trockenplatten eigener Fabrikation handelte, oder ob Fremdfabrikate unter eigenem Namen verkauft wurden, bleiben wohl ungeklärte Fragen. Zu Beginn dieses Jahrhunderts gab es zahlreiche Photographen, die für ihren eigenen Bedarf Trockenplatten gossen und solche an Berufskollegen und Photoamateure weiterverkauften. So liess sich eine lange Liste von Plattenherstellern in Zürich anführen.

Wir dürfen es als besonderen Glücksfall bezeichnen, dass uns die Unterlagen aus den Anfängen des Photographischen Instituts von Professor Barbieri erhalten blieben. So konnte die Frühzeit der photographischen Industrie in Zürich bis auf einige Lücken rekonstruiert werden.

Einen ganz besonderen Dank an Herrn Schönaauer vom Stadtarchiv in Zürich; er ermöglichte es mir, in vielen Büchern und Dokumenten nach Unterlagen zu dieser Arbeit zu suchen.

Übersicht über die gegenwärtig verfügbaren Datenbanken für physikalische Eigenschaften *



L. M. Rose **
Technisch-Chemisches
Laboratorium
der ETH Zürich

Einleitung

Den Daten über physikalische Eigenschaften kommen immer mehr Bedeutung zu, benötigt sie doch der Chemie-Ingenieur in zunehmendem Masse zur Ausführung seiner Arbeit. In einer Zeit, wo Computerspeicherung und Datenerfassung über ein Computernetz ganz alltäglich sind, folgt als nächster Schritt ganz natürlicherweise die Entwicklung von computer gespeicherten Datenbanken für physikalische Eigenschaften.

Ein Ingenieur kann sich auf verschiedene Weise dieser Banken bedienen. So kann er sie einfach als Datenquelle gebrauchen: Es kann vorkommen, dass die Daten bereits bekannt sind – in einem solchen Fall ist sie eine geeignete Form der Datenspeicherung –, oder dass die Daten auf anderem Weg nur sehr schwer zu finden wären. In diesem Fall dient die Bank als Informationsquelle.

Ferner können die Daten automatisch auf ein Engineering Entwurfsprogramm übertragen werden – womit dem Ingenieur die Möglichkeit gegeben ist, seine Entwürfe ohne die zusätzliche Belastung durch das Zusammentragen von Daten, Verwandlung von Einheiten und in manuelle Dateneingabe in das Engineeringprogramm ausführen zu können.

Die Arbeitsgruppe «Information und Dokumentation» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen hat eine Übersicht über verfügbare computer gespeicherte Datenbanken für physikalische Eigenschaften erstellt. Der vorliegende Bericht enthält 21 Banken und erfasst den grössten Teil der gegenwärtig in Europa verfügbaren Datenbanken. Sie zeigt dem Ingenieur oder Unternehmen ihm offenstehende Möglichkeiten auf zur Erlangung von Daten über physikalische Eigenschaften.

Tabelle 1 ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse des vorliegenden Berichtes. Weitere Informationen über Verfügbarkeit und Kosten der aufgeführten Banken können von den jeweiligen Verantwortlichen der auf-

* Die vorliegende Abhandlung wurde erstmals im Achema Jahrbuch 1977/79, Vol. I, Seite 32 veröffentlicht. ISSN 0340-3726.

** PD.Dr. L. M. Rose, Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH Zentrum, CH-8092 Zürich

Tabelle 1: Datenbank für physikalische Eigenschaften, Stand: März 1978

Organisation	Bank Bezeichnung	Anzahl Chemischer Verbindungen und Typen ¹	Verfügbarkeit ²	Eigenschaften ³	«Flash» Berechnung	Provisorische Erweiterung der Komponentenliste	Bemerkungen
<i>Kategorie 1:</i>							
I. C. I. Mond Division	DATABANK	500 (c)	Software-Verkauf jedoch kein Verkauf v. Daten	40 + 14 VLE	Ja	Einlesen eigener Daten	Umfangreiche Datenbank; nur Software käuflich.
Monsanto	FLOWTRAN	180 (m)	Verkauf	10 + 4 VLE	Ja	besonderen File benutzen	Muss mit FLOWTRAN benutzt werden. Es scheint nur eine minimale Anzahl Eigenschaften zu geben. Der Schwerpunkt liegt auf FLOWTRAN und nicht auf den Daten.
Solvay	CBM	200 (m)	Verkauf	29 + 2 VLE	Ja	besondere Codezahlen	Datenbank für internen Gebrauch entwickelt und später auf den Markt gebracht.
DSM	TISDATA	120 (h)	Verkauf und Bureau	25 + 4 VLE	Ja	Einlesen eigener Daten	Für Eigengebrauch entwickelt und später zur Vermarktung bestimmt. Hauptsächlich Kohlenwasserstoff.
Uhde	Uhde Stoffdaten Compiler	«mehrere hundert» (m)	Verkauf	17 + 3 VLE	Ja	Programm generiert von der Struktur	Umfangreiche Industriebank
<i>Kategorie 2 a:</i>							
DSM (siehe auch Kategorie 1)	TISDATA	120 (h)	Verkauf und Bureau	25 + 4 VLE	Ja	Einlesen eigener Daten	Wird durch das DSM-eigene Computerbureau vermarktet.
Institution of Chemical Engineers	PPDS	412 (m)	Verkauf, Bureau und Leasing	32 + 2 VLE	ab diesem Jahr	Eingabe eigener Daten	Eine Datenbank geschaffen für die Versorgung von aussenstehenden Benützern.
Dechema	DSD	410	Kauf von Uhde Bureau von Dechema	24 + 6 VLE	Ja	Benutzer kann generieren	Eine umfangreiche Datenbank, die für externe Benutzer entwickelt wurde.
Chemshare (europäische Vertretung von Maute & Becker)	CHEMTRAN	850	Bureau	8 + 0 VLE	Ja	Benutzer kann Daten eingeben	Mit minimalen Daten können Eigenschaftsdaten für die Berechnung generiert werden.
Universität Dortmund	DDB		Bureau und Leasing	5 + 0 VLE	Ja	benutzt Unifac	Eine ausgezeichnete Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsbank.
TRC/API	TRC Datenbank	250 (m)	Bureau geplant	12 + 0 VLE	Nein	—	Noch in der Entwicklungsphase. In erster Linie für die Berechnung von thermodynamischen Daten von Gas und Flüssigkeiten.
NEL	NEL-APPES	200 (m)	Verkauf – Büro	17 + 0 VLE	Nein	—	Schwerpunkt liegt auf dem Vergleich von Vorhersagemethoden (160 Methoden sind vorhanden). Eignet sich nicht für den direkten Gebrauch mit Engineering Programmen
Universität Tokyo	EROICA	7500	Verkauf – Bureau	11 + 0 VLE	Nein	—	Schwerpunkt auf eine vollständige Deckung eines limitierten Eigenschaftsbereiches.

Tabelle 1: Datenbank für physikalische Eigenschaften, Stand: März 1978

Organisation	Bank Bezeichnung	Anzahl Chemischer Verbindungen und Typen ¹	Verfügbarkeit ²	Eigenschaften ³	«Flash» Berechnung	Provisorische Erweiterung der Komponentenliste	Bemerkungen
Purdue University	CINDAS	14 000 (m)	Verkauf und Bureau	7 + 0 VLE	Nein	–	Schwerpunkt auf der vollständigen Deckung eines limitierten Bereiches von Eigenschaften.
LASSC Universität Lüttich	EPIC	250 (m)	Verkauf und Bureau	16 + 6 VLE	Ja	Erweiterung der Bank muss abgewartet werden.	Universitätsbank mit dem Ziel industrieller Nutzung.
<i>Kategorie 2b:</i>							
NPL	Org. Systeme VP & VLE	500	nur Postvertrieb	1 + 5 VLE	Ja	–	Wird vom CAD-Centre und PPDS benützt. Ausgezeichneter Bereich von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsbeziehungen.
University of Sussex	Computer analysierte thermo-chemische Daten	4000	Verkauf	2 + 0 VLE	–	–	Nur für Bildungswärme und latente Wärme von organischen und organometallischen Verbindungen.
NPL/Association Thermodata	MTDATA (GEMT)	2000	Verkauf und Leasing	5 + 0 VLE	–	–	Spezielle Datenbank für thermische Änderungen bei Reaktionen organischer Lösungen.
<i>Kategorie 3:</i>							
Edinburgh University	–	50 (m)	Unterricht	15 + 1 VLE	Ja	Erweiterung der Bank muss abgewartet werden.	Eindeutig eine Bank für interne Unterrichtszwecke.
Manchester University	Physical Property Data System	80 (m)	Unterricht	18 + 0 VLE	Nein	–	Eindeutig eine Bank für interne Unterrichtszwecke.
Politecnico di Milano	PHYSCO	60 (h)	Unterricht	10 + 6 VLE	Nein	Erweiterung der Bank muss abgewartet werden.	Schwerpunkt auf Daten von Kohlenwasserstoff-Gemischen und auf Vergleich verschiedener Methoden.
Eurecha (Europäische Universitäten)	CHEMCO	54 (m)	Unterricht	16 + 1 VLE	Ja	Einlesen eigener Daten	Für Lehrzwecke vorgesehene Bank.
Washington University	CHESS	80 (h)	Unterricht	–	Ja	–	Eine Bank für den Gebrauch mit dem CHESS Fließbild-Programm

¹ c = allgemeine «chemische» Verbindungen

h = hauptsächlich Kohlenwasserstoff-Verbindungen

m = beides zusammen (c + h)

² Bureau = Zugang durch on-line Computer Bureau³ z. B. 10 + 3 VLE bedeutet 10 Eigenschaften für 1-Phasen-Gemische, und 3 Methoden für Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht (Wilson und Redlich-Kwong sind die üblichsten).

geführten Banken angefordert werden. Auf Tabelle 2 ist die Kontaktperson jeder einzelnen Bank angegeben. Die vorhandenen Banken können grundsätzlich in 3 Kategorien unterteilt werden.

(1) Von Chemieproduzenten für deren eigene Zwecke entwickelte Banken, die jedoch später zur Rück-

gewinnung der Entwicklungskosten vermarktet wurden.

(2) Banken, die von Organisationen als Dienstleistungen entwickelt wurden mit dem Ziel der Vermarktung.

(3) Von Universitäten für Unterrichtszwecke ent-

Tabelle 2

Organisation	Bank Name	Kontakt-Person	Anschrift
DECHEMA	DSD-SDC	Dr. <i>Eckermann</i>	Dechema Stoffdatendienst, Postfach 970 146 D-6000 Frankfurt/Main-97 (BRD)
DSM	TISDATA	A. M. P. <i>Tans</i>	Central Laboratory, Postbox 18 Geleen (Niederlande)
ICI	DATABANK	J. A. <i>Liles</i>	Corporate Laboratory, P. O. B. 13, The Heath, Runcorn, Cheshire WA 7 4 QF (England)
Institution of Chemical Engineers	PPDS	Dr. B. <i>Edmonds</i>	165/171 Railway Terrace Rugby, Warks. CV 21 3 HQ (England)
Monsanto Company	FLOWTRAN	Dr. D. <i>Novak</i>	Corp. Engineering Dept., 800 N Lindbergh Blvd., St. Louis, Missouri 63166 (USA)
National Physical Laboratory (NPL)	MTDATA	Dr. G. P. <i>Jones</i>	Chemical Standards Division NPL Teddington, Middx. TW11 OLW (England)
Solvay & Cie., S. A.	CBM Bank	M. N. <i>Neu</i>	310 rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (Belgien)
Universität Dortmund	DDB	Prof. U. <i>Onken</i>	Lehrstuhl Techn. Chemie B, Postfach 500 500 D-46 Dortmund 50 (BRD)
Edinburgh University		Dr. J. W. <i>Ponton</i>	Dept. of Chemical Engineering, King's Buildings, Mayfield Road, Edinburgh, EH9 3JL (Schottland)
Université de Liège (LASSC)	EPIC	Prof. B. <i>Kalitventzeff</i>	Laboratoire d'Analyse de Synthèse des Systèmes 2, rue A. Stévert, B-4000 Liège (Belgien)
UMIST	Physical Properties Data System	I. <i>Coward</i>	University of Manchester Institute of Science and Technology Dept. of Chem. Engineering, P. O. B. 88 Manchester, M60 1QD (England)
Maute & Becker	CHEMTRAN		Mönchstrasse 32, D-7000 Stuttgart-1 (BRD)
EURECHA	CHEMCO	Dr. L. M. <i>Rose</i>	Technisch-Chemisches Labor ETH-Zentrum CH-8092 Zürich (Schweiz)
National Physical Laboratory	Organic Systems- Vapour-Pressures and Vapour-Liquid Equilibrium (VLE)	J. F. <i>Counsell</i>	Chemical Standards Divn. N. P. L. Teddington, Middx. TW11 OLW (England)
Politecnico di Milano	PHYSCO	Dr. S. <i>Pierucci</i>	Politecnico di Milano Istituto di Chimica Industriale Piazza L. da Vinci, 32, I-20133 Milano (Italien)
Thermodynamics Research Centre	TRC/API	R. C. <i>Wilhoit</i>	Texas A & M University, College Station, Texas 77843 (USA)
Sussex University	Computer analysed thermodynamical data	Dr. J. B. <i>Pedley</i>	School of Molecular Science University of Sussex Falmer, Brighton BN1 9QJ (England)
Uhde GmbH	UHDE Stoffdaten Compiler	Dr. <i>Neumann</i>	ZvA UHDE GmbH D-46 Dortmund (BRD)
NEL	NEL-APPES	J. T. <i>Watson</i>	National Engineering Lab., Property of Fluids Division, East Kilbridge, Glasgow (Schottland)
Universität Tokyo	EROICA	Prof. Y. <i>Yoneda</i>	Dept. of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo (Japan)
Washington University	CHESS	Prof. R. L. <i>Motard</i>	Dept. of Chem. Engineering, Washington University, St. Louis, Missouri 63130 (USA)
Association Thermodata	MTDATA (GEMT)	Y. <i>Deniel</i>	Association Thermodata, Bibliothèque Universitaire des Sciences, B. P. 22 Domaine Universitaire F-38402 St. Marbin-d'Herès (Frankreich)
Purdue University	CINDAS	W. H. <i>Shafer</i>	Centre for Information and Numerical Data Analysis and Synthesis, 2595 Yaeger Road West Lafayette, Indiana 47906 (USA)

Tabelle 3: Aufstellung der Spezialisierungsgebiete * der Banken der 2. Kategorie

CINDAS	NEL- APPES	EROICA	TRC	University of Sussex Computer Analysed Thermo- Chemical Data	(GEMT) MTDATA	DDB	Organische Systeme VP und VLE
Wärmeleit- fähigkeit	Kritische Temperatur und Druck	Kritische Temperatur und Druck	Kritische Temperatur und Druck	Bildungswärme	Bildungswärme	Kritische Temperatur und Druck	Kritische Temperatur und Druck
Emissions- koeffizienten	Enthalpie	Enthalpie	Enthalpien	Latente Wärme	Latente Wärme		
Reflexions- koeffizienten	Dampfdruck	Viskosität (L)	Dichten	(org.- und or- gano-metallische Verbindungen)	Enthalpie- daten (von anorganischen Lösungen)	Dampf- flüssig- Gleichgewicht (Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC)	Dampfdruck
Wärmeexpansion	Dichte	Dampfdruck	Dampfdruck				Dampf- flüssig- Gleichgewicht (VLE): (Redlich, Kister, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC).
Viskosität	Wärmeleit- fähigkeit	Dichte					
	Oberflächen- spannung						

* die für den Chemie-Ingenieur von besonderem Interesse sind. Die Aufstellung ist keine vollständige Liste der in der jeweiligen Datenbank gespeicherten Eigenschaftsdaten.

wickelte Banken, wobei man infolgedessen keine besondere Betonung auf Genauigkeit der Daten und Umfang legen musste.

1. Kategorie: (ICI, Monsanto, Solvay)

Diese scheinen am besten auf den Bedarf des Industrie-Ingenieurs zugeschnitten zu sein. Im allgemeinen führen sie die meisten chemischen Verbindungen, einen angemessenen Bereich von Eigenschaften und haben eine Genauigkeitsgewähr, weil die betreffenden Firmen sie für ihre eigenen Berechnungen verwenden. Die Tatsache, dass alle diese Programme die provisorische Einbringung zusätzlicher Komponenten ohne Ausweitung der Datenbank erlauben ist ein Zeichen dafür, dass sie zur Lösung praktischer Probleme angelegt wurden. Diese Gruppe von Datenbanken ist gewöhnlich am direkten Verkauf oder Leasing (Verpachtung), nicht aber an einer Funktion als Informationsstelle oder Arbeit über das Postnetz interessiert und sind meist nur über einschränkende Bedingungen zugänglich. So verpachtet Monsanto seine Bank nur mit dem gesamten FLOWTRAN Software Paket, und ICI veräußert keine Daten, nur das Software.

2. Kategorie: Die in dieser Kategorie enthaltenen Banken können in 2 Untergruppen eingeteilt werden:

- Klasse 2a: DSM, Institution of Chemical Engineers, DECHEMA, LASSC

Die hier aufgeführten Banken werden als Dienstleistung speziell für Chemie-Ingenieure geführt. Sie enthalten Eigenschaften, die in einem gewissen Bereich liegen, und von Entwurfsingenieuren besonders häufig benötigt werden, insbesondere VLE (Dampf-
flüssig-Gleichgewicht) Daten. Die Anzahl der Komponenten ist auf einige hundert beschränkt; ist doch das Ziel dieser Bank die bereits bekannten Daten auf bequeme Weise den Entwurfsingenieuren zugänglich zu machen, und nicht eine bindende und vollständige Datenquelle zu schaffen.

- Klasse 2b: (NPD, TRC/API, Universität Tokyo und Purdue, etc.)

Hierbei handelt es sich um Banken, die vorwiegend von Instituten für chemische Daten geführt werden, die aber nicht nur Chemie-Ingenieure versorgen. Diese Organisationen verfügen über Daten aus verschiedenen Bereichen, wovon einige für den Chemie-Ingenieur sehr nützlich sein können. Sie eignen sich besonders gut für die Ermittlung unbekannter Daten und führen tausende von Komponenten für eine beschränkte Anzahl von Eigenschaften, die sie gerade sammelt. In Tabelle 3 sind sämtliche von den Banken dieser Kategorie erfassten Eigenschaften aufgeführt, die für den Chemie-Ingenieur ganz allgemein von Interesse sind. Sie ist allerdings keine komplette Aufstellung der in jeder dieser Banken erfassten Eigenschaften.

Dechema hat einen neuen Service (SDR) eingerichtet, der in diese Kategorie eingereiht werden sollte. Im Rahmen dieses Services werden sämtliche neuen Daten über physikalische Eigenschaften sofort nach deren Erscheinen gespeichert, und zwar in einer Form, die sich gut eignet für die Computer-Abfrage; ausserdem sind die Daten nach Komponenten indiziert.

3. Kategorie: Für Unterrichtszwecke entwickelte Banken

Diese Datenbanken sind alle klein, haben eine begrenzte Anzahl Komponenten und weisen in den meisten Fällen schwerwiegende Lücken auf. Es wurde wenig getan zur Gewährleistung der Datengenauigkeit. Diese Kritik tut jedoch ihrem Gebrauch für Unterrichtszwecke keinen Abbruch und es ist überraschend und lobenswert, dass einzelne Mitarbeiter dieser Universitäten solche Datenbanken ohne die Unterstützung grosser Organisationen eingerichtet haben.

Die Nobelpreisträger der Schweiz *

Fortsetzung

A. Déès de Sterio **



Wolfgang Pauli

Drei Länder gleichzeitig können – und gelegentlich tun sie es auch – *Wolfgang Pauli*, Professor der Physik an der ETH Zürich (1928–1958), für sich beanspruchen: Österreich, die Schweiz und die Vereinigten Staaten. Bei Nobelpreisträgern ist es nicht selten, dass Geburtsland, Wirkungsort und Aufenthalt zum Zeitpunkt der Auszeichnung erhebliche geographische Unterschiede aufweisen, auch ein Spiegel der jüngsten Geschichte Europas. Vor allem hat die nationalsozialistische Gewaltherrschaft viele grosse Geister, besonders jüdischer Herkunft, gezwungen, ihre Heimat zu verlassen (allein aus Deutschland wurden etwa 3000 Wissenschaftler vertrieben, auch nichtjüdische Gelehrte, Literaten, Künstler). Die Besetzung europäischer Länder, dann die kommunistischen Regierungen in den Ländern der früheren österreichischen Monarchie beschleunigten diese «Völkerwanderung» noch.

Wolfgang Pauli, am 25. April 1900 in Wien geboren und viel zu jung, am 15. Dezember 1958, verstorben, steht für ein solches «Wanderleben». Sein Weg führte ihn über Göttingen (1921/22, Assistent), Kopenhagen, Hamburg, Zürich (seit 1928 Professor der theoretischen Physik), Princeton/New Jersey (Gastprofessor) und die Universität Michigan wieder nach Zürich an die ETH. 1945, während seines Aufenthaltes in Princeton, erhielt er den Physik-Nobelpreis «für die Entdeckung des als 'Pauli-Prinzip' bezeichneten Ausschlussprinzips». Einer seiner Biographen, Dr. *Hans Hartmann*, schreibt dazu: «Über den engeren Bereich der nur dem Mathematiker voll verständlichen Arbeiten des bahnbrechenden Forschers ist weiten Kreisen das 'Pauli-Verbot' in allen Ländern bekanntgeworden, das der 25jährige in Hamburg formulierte. Es ist zu einem Grundbegriff des heutigen atomaren Weltbildes geworden.» Der innere, vollständige Zusammen-

hang seiner Basisarbeiten zeigt sich in den Titeln seiner wichtigsten Publikationen, wie «Relativitätstheorie», «Quantentheorie», «Allgemeine Prinzipien der Wellenmechanik» sowie in den in zahlreichen Zeitschriften veröffentlichten Abhandlungen. In Erweiterung des Bohrschen Atommodells (Prof. *Niels Bohr*, NP 1922, Physik) mit den den Kern umkreisenden Bahnen der Elektronen (dem Sonnen/Planeten-System vergleichbar) können nach der Quantenmechanik nur bestimmte Stellen mit Elektronen «besetzt» sein; nach Pauli: andere Elektronen an der gleichen Stelle sind ausgeschlossen, mithin «verboten». Diese lange angezweifelte Feststellung hatte entscheidende Folgen für die gesamte Atomforschung.

Von einigen wenigen – in beschränkter nationaler Engstirnigkeit befangenen – Spöttern wird zu Schweizer Bürgern gewordenen grossen Männern die Zugehörigkeit zur eidgenössischen Kulturgeschichte abgesprochen. Gerade von Vertretern der jüngeren Generation ist gelegentlich zu hören: dieser oder jener sei gar nicht in der Schweiz geboren und folglich kein Nobelpreisträger dieses Landes – eines Landes, das durch seinen liberalen Geist die Entfaltung von Dichtern, Wissenschaftlern, Musikern, Philosophen, Pädagogen innerhalb seiner gastfreundlichen Grenzen überhaupt erst ermöglichte. Nicht der Geburtsort, sondern die geistige Heimat ist massgebend. Und wenn Wolfgang Pauli – wie mancher andere – sich auch juristisch zu diesem Land bekannt hat, steht es niemand zu, daran zu rütteln. Es erscheint notwendig, in Zusammenhang mit Paulis Herkunft, seiner Wirkungsorte, Lehr- und Forschungstätigkeit und nicht zuletzt seines Aufenthaltes in den Vereinigten Staaten zum Zeitpunkt der Preisverleihung diesen leidigen «Streit» abschliessend beizulegen. Helvetia sollte stolz und glücklich sein, dass so viele Heroen des Kulturgeschehens – angefangen bei Erasmus von Rotterdam – in seinen Grenzen die Stätte ihres universalen Schaffens gefunden haben.

Pauli konnte 1945 wegen der noch herrschenden Wirren nicht zur Verleihung nach Stockholm kommen, um seine Auszeichnung persönlich entgegenzunehmen. Das hinderte ihn nicht, seinen Antrittsvortrag (in englischer Sprache) «Verbots-Prinzip und Quantenmechanik» fertigzustellen, der, als klassische Schilderung des «Pauli-Verbots», für jeden Physiker Pflichtlektüre sein sollte. Er vergisst in seiner Bescheidenheit nicht, sich auf Vorahner, Lehrer und Zeitgenossen zu berufen: *Kepler*, *Zeemann*, *Planck*, *Fermi*, *Einstein*, *Bohr*, *Sommerfeld*. Eingehend befasst er sich mit dem Philosophen der modernen Physik: *Heisenberg*, aber auch mit *Maxwell* und *Dirac*. In der Laudatio, die den Bogen der modernen Physik von *Rutherford* über *Bohr* zu Pauli spannte, bedauerte Prof. *Waller* sehr, dass der

* Erster Teil siehe *Chimia/Chemie Report* 33 (1979) 65 (Februarheft)

** Alexander Déès de Sterio, Konrad-Glatt-Strasse 17, D-6230 Frankfurt am Main/Höchst

Geehrte nicht anwesend sein konnte. Paulis Erkenntnisse seien die unabhängige und notwendige Ergänzung der neuen Quantentheorie.



Paul Hermann Müller

Nicht vielen Forschern wurde die Ehre zuteil, für die bahnbrechende Entdeckung nur wenige Jahre später mit dem Nobelpreis ausgezeichnet zu werden. Dr. *Paul Hermann Müller*, am 12. Januar 1899 in Olten, Kanton Solothurn, geboren, widerfuhr eine solche rasche Anerkennung. Schon Werk und Arbeitsbereich, ja, der Anfang seines Berufslebens, waren ungewöhnlich und so grundverschieden von anderen Laureaten, dass es hierfür keine Parallele gibt. Weder begann seine Laufbahn mit dem sofortigen Hochschulstudium, noch nahm sie den üblichen Weg über Assistentenstellen bei berühmten Lehrern zu einer Dozentur. Schliesslich erhielt er 1948 auch nicht den Preis seines Faches Chemie, sondern den der Medizin und Physiologie für «die Entdeckung der starken Wirkung von DDT als Kontaktgift gegen mehrere Arthropoden», die er knapp neun Jahre zuvor gemacht hatte.

Sein Vater war Kronenwirt in Lenzburg (Aarau) und siedelte, als er in den Dienst der Schweizerischen Bundesbahn trat, nach Basel über. Dort fand der 17jährige Paul Müller eine Stellung als Laborant und Hilfschemiker in einem chemischen Betrieb. Mit 20 Jahren holte er das Abitur am evangelischen Gymnasium nach. Der bereits erfahrene Laborpraktiker studierte dann an der Universität Basel bei den Professoren Fichter und Rupe und erlangte 1925 seine Promotion mit der Arbeit «Die chemische und elektrochemische Oxydation von *as-m*-Xylidin» in Chemie, Physikalischer Chemie und Botanik – eine Vorbedeutung für seine zum Nobelpreis führende Entdeckung. Im gleichen Jahr trat Müller in die Basler Firma J. R. Geigy ein, wo er – später als Leiter des wissenschaftlichen Labors und Direktor – bis zu seinem Lebensende blieb. Er war mit Herz und Seele ein Labormensch. Freie Zeit, die andere Forscher zur Lehrtätigkeit an Universitäten verwendeten, benutzte der Praktiker und schlichte Dr. Müller zu Arbeiten im Bereich der synthetischen Gerb- und Farbstoffe. Er erfand zunächst die damals industriell interessanten, wenn auch nicht lichtechten Stoffe «Irgatan FL und FLT», die von grossem finan-

ziellen Nutzen für sein Unternehmen waren. Zwischendurch beschäftigte er sich erfolgreich mit Desinfektionsmitteln. Sie führten ihn zu den Schädlingsbekämpfungsmitteln, denen etwa ab 1935 seine gesamte Forschungstätigkeit galt und deren sichtbares Ergebnis das quecksilberfreie «Graminon» war. Im Herbst 1939, just nach Ausbruch des Zweiten Weltkrieges, entdeckte er die insektentötende Wirkung des «Dichlor-diphenyl-trichloräthans», kurz DDT genannt. An Fliegen, an Stechmücken, Blattläusen, den Kolorado-Käfern und anderen ausprobiert, erkannte er bald die Wirkung gegen die Flecktyphus verbreitenden Kleiderläuse, ein grausames und tödliches Übel jedes Krieges. Am 7. März 1940 wurde das grundlegende Schweizer Patent erteilt, bereits Anfang 1942 erschienen die auf DDT-Basis hergestellten Produkte «Gesorol» und «Neocid» auf dem Markt. Sowohl die Alliierten als auch die sogenannten Achsen-Mächte schätzten deren Bedeutung richtig ein, erwarben die grosstechnischen Herstellungsrechte resp. kauften zunächst die Produkte in der neutralen Schweiz ein, die, getreu ihren humanitären Grundsätzen, die Herstellung sowohl in Deutschland als auch in den USA freigegeben hatte. Nach Kriegsende stattete der amerikanische Feldmarschall Montgomery Paul Müller einen offiziellen Dankesbesuch ab, und zwar im Namen von Millionen Soldaten und Gefangenen beider Seiten. Die durch ihre Wirkung helfende Tat des Forschers zum Wohle der Soldaten wurde damals mit dem von Henri Dunant geschaffenen «Roten Kreuz» verglichen.

Paul Müller gilt als der alleinige Entdecker; dem Biographen gegenüber betonte er aber während eines seiner zwölf Besuche der Lindauer Nobelpreisträger-Tagungen, dass ihm der Gedanke während des gemeinsam mit seinen Mitarbeitern *P. Länger* und *H. Martin* betriebenen Forschens nach milbentötenden Stoffen gekommen sei. Der Stoff, der das DDT enthält, war bekannt; 1874 synthetisierte ihn Otto Zeidler im Strassburger Labor des späteren Nobelpreisträgers *Adolf von Baeyer* (NP Chemie, 1905).

Der Siegeszug des DDT war keinesfalls beendet. Es wurde zur Bekämpfung der Malaria eingesetzt, so in den pontinischen Sümpfen (unter Leitung der Rockefeller-Stiftung) mit durchschlagendem Erfolg; in Sardinien; in Gegenden Griechenlands, in denen früher bis zu 85% der Bevölkerung an diesem Fieber litten und wo eine Abnahme auf 5% (1948) erreicht wurde. Wenn auch die mit der Zeit auftretende Resistenz zu schaffen machte und die teilweise Mitvernichtung anderer Kleinlebewesen die Folge war (sie führte in den 70er Jahren in verschiedenen Staaten zum DDT-Verbot) – die Wirkung des DDT bleibt unbestritten: Die Malaria nimmt wieder zu (letzte WHO-Schätzung: 130 Millionen Menschen), dem deutschen Wald droht Gefahr durch Borkenkäfer und andere Schädlinge.

In seiner Stockholmer Laudatio begründete Prof. *Gunnar Fischer*, Mitglied des Kollegiums des Karolinischen Instituts, das den Medizin-Preis verleiht, warum diese

Auszeichnung dem schlichten Basler Chemiker zuerkannt wurde: Er habe die Geissel Fleckfieber besiegt, gegen die es kein sicheres Mittel bisher gab. «In dieser für uns alle kritischen Lage kam die Rettung unerwartet und dramatisch; fast aus dem Dunkel tauchte das DDT wie ein 'deus ex machina' auf.» Paul Müller gehöre zu den grossen Helfern der Menschheit, zu *Koch*, *Behring*, *Ehrlich*, *Domagk*. Der Vortragende sprach über den Einsatz des DDT gegen das Pappataci-Fieber, das den Armeen der Westmächte grosse Sorgen bereitet hatte, die Anwendung bei der Räumung der Konzentrationslager oder beim Rücktransport der Kriegsgefangenen. Müller bezog sich in seinem Nobel-Vortrag zunächst auf seine Arbeiten auf dem Farbstoffgebiet und vergass nicht den Entdecker des ersten künstlichen Farbstoffes «Mauvein» (1856) Sir *Henry Perkin*. Er zeichnete den Weg der Farbstoffchemie auf, deren Chronologie heute freilich auch ihn überholte. Zum DDT kommend, sagte er prophetisch, es sei schon schwierig in der Forschung; aber wegen der biologischen Wirkung sei es in Schädlingsbekämpfungsmitteln weit schwieriger, weil diese nur die Schädlinge, nicht aber die von ihnen betroffenen anderen Lebewesen vernichten dürften.

Der nie nach Auszeichnungen heischende, mit 66 Jahren viel zu früh verstorbene Dr. Paul Müller († 12. Oktober 1965 in Basel), Aussenseiter, Genie und Original unter den Laureaten, war Ehrenmitglied (Membre honoraire) der «Société de Chimie Industrielle de Paris» und der «Schweizerischen Wissenschaftlichen Gesellschaft» (Société Suisse des Sciences).



Walter Rudolf Hess

Schon der Chronologie wegen ist es nicht üblich, die Biographie eines Wissenschaftlers mit dem Ergebnis seiner Lebensarbeit einzuleiten. Dr. med. *Walter Rudolf Hess* (* 17. März 1881 in Frauenfeld/Thurgau), in Chirurgie und Augenheilkunde approbierter Arzt, soll die Ausnahme sein. Er erhielt den Nobelpreis der Medizin und Physiologie 1949 zusammen mit dem Lissaboner Professor der Neurologie *A.C. Moniz* «für die Entdeckung der funktionalen Organisation des Zwischenhirns für die Koordination der Tätigkeit von inneren Organen». Das bedarf der weiteren Definition.

Durch ihn sind Physiologie (hier: Aufklärung der Funktion einzelner Organe) und Medizin (Therapie oder Bekämpfung von Störungen) in eine neue Epoche getreten. Die Steuerung aller wichtigen Stoffwechselvorgänge und die Regulierung der sogenannten «Haushalte» im Körper (z.B. Kohlehydrat, Wasser, Salz, Fett) durch die vegetativen Zentren und das Zwischenhirn-(Hypophyse)System fand durch ihn in vielen wesentlichen Einzelheiten Aufklärung. Das Wissen um die normale Funktion der inneren Organe ermöglichte, Erkrankungen zu erkennen, Medikamente zu erforschen, chirurgische Eingriffe zu überlegen – Universalkenntnisse, auf die spätere Forschergenerationen ihre Arbeit ausrichten konnten und noch können. Stoffwechsel und «Haushalte» sind, wenngleich nicht in wissenschaftlicher Vollständigkeit, inzwischen sogar dem Laien einigermaßen bekannt; das macht deutlich, welche wichtige Rolle sie in moderner Diagnostik und Therapie spielen. Die Wirkung der von Hess gewonnenen grundlegenden Erkenntnisse ist vergleichbar mit der der Herzkathederung von *Werner Forssmann* (Nobelpreis 1956, Medizin), die, von den Mitlaureaten *A.F. Cournand* und *D.W. Richards* ausgebaut, die Herzchirurgie ermöglichte.

Eine ausgeprägte Beobachtungsgabe für Naturvorgänge zeigte Hess bereits als Knabe. Sein Vater (Physiklehrer) förderte sie durch Einführung in die Physik und Experimente an vorhandenen Apparaturen. Es ist überliefert, dass der strebsame Student Schwierigkeiten hatte, weil er sich am Anfang des Medizinstudiums ganz besonders für die physiologischen Vorgänge interessierte. Zu diesem Fach seiner Neigung führte ihn erst ein «Umweg» – wie er selbst sagte – der mit der Assistentenzeit in Chirurgie und Augenheilkunde begann. Ausserordentliche Leistungen schienen ihm hier eine grosse Zukunft als Facharzt zu eröffnen; doch die gutgehende Privatpraxis befriedigte ihn wenig, da Zeit und Gelegenheit zur Forschung zu gering waren. Seine neben dem Broterwerb verfassten Arbeiten wurden in wissenschaftlichen Kreisen, vor allem in Deutschland, bekannt und bewogen ihn, der inzwischen Familienvater war, schliesslich, die Praxis aufzugeben, als Assistent der Physiologie neu anzufangen und seinen endgültigen Weg zu beschreiten. Er ging zu den Professoren Gaule und Verworn nach Bonn, um unter den damals berühmtesten Forschern arbeiten zu können. Seine dort geleistete Arbeit fand bald in der medizinischen Welt grosses Echo, auch in seinem Heimatland. Da grundsätzlich der Prophet im eigenen Lande wenig gilt, gab es – unrühmlichen – Widerstand gegen seine 1917 erfolgte Ernennung zum Direktor des physiologischen Instituts der Zürcher Universität. Nach dem Krieg, stets auf weiterbildende Information bedacht, besuchte Hess die führenden Physiologen Grossbritanniens, wie Sir *Charles Sherrington* (Nobelpreis 1929, Medizin) in Oxford, Sir *Frederick Hopkins* (Nobelpreis 1929, Medizin) in Cambridge und Sir *Henry Dale* (Nobelpreis 1936, Medizin) in London.

Mit seinen Arbeiten auf dem Gebiet des Blutkreislaufs und Blutdrucks (Hämodynamik) hängt auch der Ausbau (im Auftrag der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft) der internationalen hochalpinen Forschungsstation auf dem Jungfrauoch zusammen (1931). Die heute gültigen Erkenntnisse der Atmungsregulierung sind eine Folge dieser Tätigkeit.

«Indem die experimentelle Bearbeitung auf die Thematik der zentralen Koordination vegetativer Organe im allgemeinen erweitert worden ist, kam eine zusammenfassende Darstellung der im Zwischenhirn repräsentierten Vertretung des vegetativen Nervensystems zustande.» Bekannt waren bis dahin nur die Zentren für die Atmung, die Blutzirkulation, die sekretorische und motorische Aktivität der Verdauungsorgane, die alle im verlängerten Mark (Medulla oblongata) lokalisiert sind. Einen höheren «Befehlsstand» des vegetativen Nervensystems vermutete man zwar schon lange im Zwischenhirn; Hess jedoch vermochte ihn mit Hilfe einer eigenen Untersuchungstechnik zu lokalisieren und seine Funktionen zu enthüllen. Diese ausserordentliche Leistung stellte Prof. Olivecrona in seiner Stockholmer Laudatio in den Vordergrund. Hess bekannte sich in seiner Nobelrede – beispielgebend für die Zukunft – zu der Methode in der medizinischen Forschung, Einzelvorgänge aus ihrem Zusammenhang herauszulösen, ihnen nachzugehen und sie, im Glücksfall, aufzuklären. Nach seinen Worten müssen diese Einzelfunktionen oder Vereinzelungen «als Glieder einer natürlichen Ordnung gesehen und begriffen werden». Nur so, meinte der Laureat, kann das Erkannte für die praktische Heilkunde nutzbar gemacht werden. Freimütig gab er manchen Rückschlag zu und berichtete über langwierige Experimente, die in der Sackgasse endeten. Das sind heute in allen Disziplinen bekannte und hingenommene Folgen der Forschung, für einen Vollblutwissenschaftler eher Ansporn als Grund zur Resignation. Unsere praktische Heilkunde wäre ohne Walter Rudolf Hess unvorstellbar; ihm wurden dafür ungewöhnlich viele Ehrungen bis in sein hohes Alter zuteil († 15. August 1973).



Tadeus Reichstein

Nationalität ist Erziehung, geprägt von Landschaft und Umwelt. Nichts kann es besser beweisen als der Le-

benslauf des Basler Ordinarius der organischen Chemie, Prof. Tadeus Reichstein. Aus der galizischen Ortschaft Wloclawek (Polen), wo er am 20. Juli 1897 geboren wurde, zogen die Eltern mit dem achtjährigen Zweitklässler in die Schweiz. Dank der etwa gleichzeitigen Schulreform in der österreichisch-ungarischen Monarchie und der Eidgenossenschaft gab es keine schulischen Schwierigkeiten (zudem sei ihm das Schweizer Idiom in wenigen Monaten zugeflogen, wie er dem Verfasser gut 40 Jahre später auf einer der Lindauer Nobelpreisträger-Tagungen erzählte). Nach dem gesetzlich vorgeschriebenen Zehn-Jahres-Aufenthalt erfolgte die Einbürgerung der Reichsteins 1916.

Tadeus Reichstein war Schüler von Hermann Staudinger (Nobelpreis 1953, Chemie), der bis 1926 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich wirkte. Reichsteins erste Arbeit, die Erforschung der Aromastoffe des Kaffees, machte ihm schon als Assistent einen Namen, so dass er, als Staudinger nach Freiburg im Breisgau ging, leicht eine Anstellung in einem Laboratorium der Industrie (Albisrieden) fand. Er lernte dabei den späteren Nobelpreisträger Leopold Ružička (Chemie, 1939) kennen, der dem nur zehn Jahre Jüngeren anbot, in seinem Universitäts-Institut mitzuarbeiten. «Nur so nebenbei», in den Ferien, fand Reichstein die Synthese des Vitamin C, dessen chemische Zusammensetzung kurz zuvor geklärt worden war. Die Herstellung auch nur minimaler Mengen war mühsam und kostspielig; 1933 gelang es ihm endlich, aus Traubenzucker jedes beliebige Quantum zu gewinnen.

Reichstein wurde Dozent an der ETH. Hier ergab sich eine Wende in seiner Forschungsrichtung, die ihm, dem Chemiker, 1950 den Nobelpreis der Medizin und Physiologie gemeinsam mit Edward Calvin Kendall und Philip Showalter Hench eintrug «für ihre Entdeckungen bei den Hormonen der Nebennierenrinde, ihrer Struktur und ihrer biologischen Wirkungen». Reichstein hatte sich nämlich der Hormonforschung zugewandt, einem Gebiet, dessen Entwicklung die englischen Wissenschaftler E. H. Starling und W. M. Bayliss kurz nach der Jahrhundertwende eingeleitet und für diese Wirkstoffe der innersekretorischen Drüsen den aus dem Griechischen stammenden Begriff «Hormone» geprägt hatten. 1904 hatte F. Stolz Adrenalin als erstes Hormon synthetisch darstellen können; zehn Jahre später war Reichsteins Mitlaureat Kendall auf der Suche nach dem Schilddrüsenhormon. Die Etablierung der neuen Forschungsrichtung erfolgte 1921, als F. G. Bantlin und Charles Best das Hormon der Bauchspeicheldrüse, das Insulin, fanden, das zur Behandlung von Zuckerkranken eingesetzt werden konnte. Der Bedeutung der Nebennierenrinde war man sich schon 1856 bewusst; von dem ins Blut abgegebenen Sekret wusste man aber erst seit jüngster Zeit. Hier setzte Reichstein nun mit seiner Forschung ein, um den Stoff zu analysieren, ihn nachzubauen und ihn medikamentös verwenden zu können. Er verschaffte sich 1000 kg Nebennieren, aus

denen ein einziges Kilogramm Trockenmasse hergestellt wurde. Sie sollte, nach seiner Vorstellung, die gesuchte Substanz enthalten. Er gewann daraus schliesslich etwa 25 Gramm der möglicherweise wirksamen Substanz und entdeckte in dieser winzigen Menge 20 einander sehr ähnliche Stoffe. Unter diesen fand er nur 6, die biologisch wirksam die Funktion der Nebenniere ersetzen. Sie bescherten ihm eine grosse Überraschung insofern, als sie zur Klasse der bereits aufgeklärten Sterine (Gallensäure, Vitamin D und Sexualhormone) gehörten. Da sie sich ineinander umwandeln können, nahm er die reichlich vorhandene Gallensäure als Ausgangsstoff zur synthetischen Herstellung des Desoxycorticosteron (1955). Die Zusammensetzung der anderen fünf Hormone gelang Reichstein unter gleichzeitiger Erkenntnis, dass sie aus Gallensäure nicht zu gewinnen waren. So nahm er Herzglykoside, von denen es viele verschiedene Arten gibt. Den richtigen Stoff

hoffte er, in einem Samen in Afrika zu finden, aber seine Expedition dorthin vereitelte zunächst der Ausbruch des Krieges von 1939. Der Zufall führte ihm dann einen kleinen Vorrat Sarmotygenin zu, aus dem er den wirksamen Stoff für das Nebennierenhormon herzustellen vermochte. Als (aufgrund seiner früheren Arbeiten) in den USA schon die ersten von Kendall und Hench mit Cortison vorgenommenen Behandlungen anliefen, unternahm Reichstein endlich seine Afrika-Expedition. Und er fand, wie vermutet, bessere Ausgangsstoffe, die einen weiteren Schritt auf dem mit unermüdlichen Verbesserungsversuchen versehenen Weg zur Cortison-Therapie darstellten. In seiner Antrittsrede in Stockholm sagte er: «Diese Arbeit soll ohne Rücksicht auf praktische Ziele weitergeführt werden; wir glauben aber, dass sie möglicherweise auch von praktischem Nutzen sein wird.»

(wird fortgesetzt)

John-Eggert-Preis-Stiftung Ausschreibung des Preises 1980

Der von Professor Dr. *John Eggert*, ehemaliger Vorstand des Photographischen Institutes der ETHZ, anlässlich seines 80. Geburtstages gestiftete Preis wird 1980 zum vierten Mal verliehen.

Es sollen von jungen Wissenschaftlern Arbeiten aus dem Gebiete der Bildwissenschaften vorgelegt werden.

Die Bildwissenschaft im weitesten Sinne umfasst die Optik, die Photographie mit und ohne Silberhalogenide, digitale und elektronische Verfahren zur Bildaufzeichnung, Bildanalyse und Verarbeitung sowie die Physiologie und Psychologie des Sehens. Es werden persönliche Anträge wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt. Die Anträge mit vollständigen Literaturzitierten in zweifacher Ausführung sollen bis spätestens am 15. Oktober 1979 dem Mitglied des Stiftungsrates, Professor Dr. *W. F. Berg*, Photographisches Institut der ETHZ, CH-8092 Zürich, eingereicht werden.

Der Preis 1980 besteht aus einem Barbetrag von Fr. 5000.- und einer Urkunde. Er wird anlässlich eines Vortrages des Preisträgers an einem Kolloquium im Photographischen Institut der ETHZ verliehen.

Ultraviolett-Bestrahlungseinheit für Oberflächen-entkeimung

Brown Boveri hat neue, wasserdichte Ultraviolett-Bestrahlungseinheiten für Oberflächenentkeimung entwickelt. Sie kommen hauptsächlich in der Verpackungstechnik, in der Lebensmittel- und Pharma-Industrie zur Anwendung.

Ein bedeutsamer Vorzug des UV-Entkeimungsverfahrens besteht in den einfachen Überwachungs- und Kontrollmöglichkeiten seiner Wirksamkeit. Diese reichen von der einfachen Überwachung des Strahlerstromes über eine direkte, kontinuierliche optische Messung der abgestrahlten UV-Leistung bis hin zu einer periodisch durchführbaren Messung der effektiv auf das zu bestrahlende Objekt auftreffenden UV-Dosis mit Hilfe eines selbstleuchtenden, UV-empfindlichen Dosimeterpapiers. BBC

Britische Versuchsanlagen für Ölgewinnung aus Kohle

Grossbritannien plant den Bau von Versuchsanlagen für die Demonstration von zwei neuen Verfahren zur Gewinnung von Treibstoffen und chemischen Ausgangsmaterialien aus Kohle. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sollen Ende 1980 über den Bau der beiden Vorführungsanlagen entscheiden.

Die vom National Coal Board vorgeschlagenen Anlagen werden je 25 t Kohle/Tag verarbeiten. Dazu werden Verfahren angewandt, die im Forschungszentrum der Kohlebehörde bereits zur Laboratoriumsreife entwickelt worden sind. Mit dem einen Verfahren werden Automobil- und Flugtreibstoffe wie Benzin, Dieseltreibstoff und Kerosin hergestellt, indem Kohle in einem flüssigen Lösemittel aufgelöst wird. Diese Lösung wird dann mittels Hydrocracken ähnlich wie Rohöl weiterverarbeitet. Bei dem zweiten Verfahren wird mit einem Hochdruck-Heissgas eine Lösung hergestellt, die zu Produkten wie Benzol und chemischen Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Kunststoffen, Gummi, Kunstfasern und Farben verarbeitet wird. Die Anlagen sind für eine Produktion von 13 t bzw. 8 t Flüssigkeit/Tag ausgelegt. Bei der in London unterzeichneten Vereinbarung handelt es sich um die erste Investition im Rahmen einer Verpflichtung der Regierung vom Mai letzten Jahres, in den nächsten fünf Jahren den überwiegenden Teil der Kosten des grossangelegten britischen Kohletechnologie-Programms in Höhe von insgesamt 32 Mio Pfund zu übernehmen. Das Programm sieht auch den Bau einer dritten Versuchsanlage für die Gasgewinnung aus Kohle vor.

Obwohl in Grossbritannien bereits Fahrzeuge mit aus Kohle gewonnenem Benzin fahren, wird es noch einige Jahre dauern, bis dieser Treibstoff mit Erdöl preislich konkurrieren kann. Britische Wissenschaftler arbeiten jedoch schon jetzt an der Vervollkommnung neuer Technologien, die den Rückgang der Erdölbestände ausgleichen können. Denn obwohl Grossbritannien seinen Ölbedarf ab 1980 decken kann, werden seine Reserven bereits Anfang des nächsten Jahrhunderts zu versiegen beginnen. Eine entscheidende Rolle kommt daher den britischen Kohlebeständen zu, die in ihrem bis jetzt bekannten Umfang für mehr als 300 Jahre ausreichen werden. Mit der Entdeckung neuer Kohlevorkommen könnte der Bedarf für weitere 700 Jahre gedeckt werden. B.N.

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Knudsen Hans, Dipl.-Ing. TH Graz (A), Sulzbachstrasse 25, 9400 Rorschacherberg

Wiederkehr Urs, Dipl. Chem. HTL, Stöckli-Weier Hus, 4950 Huttwil

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

Chronik

Ehrungen – Ernennungen

ETH Zürich: Die *Davy Medal* der Royal Society of London für 1978 wurde Prof. Dr. *A. Eschenmoser*, ETH Zürich, verliehen. Die Laudatio lautete: "His early work on the acid-catalysed cyclization of synthetic and naturally occurring polyenes enabled him to rectify a number of incorrect structures assigned to cyclic terpenoids and provided the basis for subsequent studies on the steric course of cyclizations of unsaturated precursors to polyterpenoids and steroids. More recently, his original and imaginative work in synthetic organic chemistry has been revealed in his competitive cooperation with Professor Woodward which culminated in their total synthesis of vitamin B 12."

Prof. Dr. Dr. h.c. *Walter Heitler*, weiland Ordinarius für theoretische Physik der Universität Zürich ist die Goldene Medaille der Humboldt-Gesellschaft in Anerkennung seiner bahnbrechenden Leistungen auf den Gebieten der theoretischen Physik und der Naturphilosophie verliehen worden.

Prof. Dr. *Charles Weissmann*, Direktor des Molekularbiologischen Institutes I der Universität Zürich, ist zum Ehrenmitglied der American Society of Biological Chemists ernannt worden.

Der *Friedrich-Miescher-Preis* 1979 für hervorragende Leistungen auf dem Gebiet der Biochemie ist an der Jahrestagung der Union Schweizerischen Gesellschaften für Experimentelle Biologie in Genf an Dr. *Mark S. Bretscher*, Cambridge (England) und an Dr. *Albert Hinen*, Basel verliehen worden.

Der *Max-Kunz-Preis* für Textilchemie 1979 wurde vom Schweizerischen Verein der Chemiker-Coloristen erteilt an Dr. *André v. Wattenwyl*, dipl. Ing.-Chem. ETH, für seine Untersuchungen des biologischen Abbaus von Azofarbstoffen in Abwässern der Textilindustrie. Zu Beginn der Arbeiten von Dr. v. Wattenwyl war noch nicht bekannt, ob synthetische Farbstoffe unter solchen Bedingungen überhaupt von Mikroorganismen angegriffen werden. Seine am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich in Zusammenarbeit mit der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) ausgeführten Untersuchungen einer systematisch ausgesuchten Reihe saurer Azofarbstoffe zeigen, dass ein Abbau möglich ist und welche Produkte dabei primär gebildet werden. Damit wurde die Grundlage für weitergehende technologische Untersuchungen im Interesse des Gewässerschutzes geschaffen.

ETH Lausanne: Prof. Dr. *Hans-Henning Kausch* wurde zum Ordinarius für Polymerisation befördert.

Universität Basel: Zu Privatdozenten wurden ernannt:

Dr. phil. *Fritz Rösel* für theoretische Physik und Dr. phil. *Ernest Lewis Mehler* für theoretische Strukturbiologie.

Universität Bern: PD Dr. *Viktor Gorgé* wurde zum Honorarprofessor für theoretische Physik sowie für Naturphilosophie ernannt. – Dr. *Hans Siegenthaler* erhielt einen Lehrauftrag für Elektrodenkinetik.

Université de Lausanne: *Jürgen Lauterwein* wurde am Institut für Organische Chemie zum Assistenzprofessor ernannt.

Universität Zürich: PD Dr. *Walter Schaffner* erhielt die *venia legendi* für das Gebiet der Molekularbiologie an der Philosophischen Fakultät II und wurde zum Assistenzprofessor ernannt.

Veranstaltungen

Inland

Biozentrum Basel, Kolloquium: 17.8.1979: Dr. *R.E. Dickerson* (California Institute of Technology, Pasadena, California). The cytochrome family and the evolution of bacterial energy metabolism.

Ausland

Kongresse, Tagungen und Fortbildungskurse 1979 – ein reiches Programm

Unter dem Titel «Veranstaltungsprogramm 1979» legt die Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) erstmalig eine Broschüre vor, in der alle Kongresse, Vortagungen und Fortbildungskurse des Jahres zusammengefasst sind. Im Vorwort weist der Hauptgeschäftsführer der GDCh, Dr. *Wolfgang Fritzsche*, darauf hin, dass die Förderung der Chemie und der Chemiker seit über 110 Jahren den satzungsgemässen Hauptzweck der Gesellschaft bzw. ihrer Vorgängerorganisationen bildet.

Die kontinuierliche Vermittlung von Informationen über neue Entwicklungen aus dem gesamten Spektrum der chemischen Wissenschaft kommt nicht nur dem einzelnen Chemiker zugute, der in seiner beruflichen Tätigkeit auf «lebenslanges Lernen» angewiesen ist. Auch der gesamten Forschung an Hochschulen, hochschulfreien Forschungsinstitutionen sowie der Industrie und bei letzteren auch der Anwendungstechnik vermitteln nationale und internationale Kongresse und Tagungen wertvolle Impulse. Zwar hat die Fachliteratur, deren Pflege und Förderung sich die GDCh ebenfalls in erheblichem Umfang annimmt, nichts von ihrer Bedeutung verloren. Aber ihre wachsende Fülle ist vom Einzelnen kaum noch zu bewältigen. Kongresse, Tagungen und Fortbildungskurse erlauben dem Spezialisten auf einem Teilgebiet den direkten fachlichen Kontakt mit Kollegen aus Hochschule und Praxis.

Während Kongresse und Fachtagungen eine vieljährige Tradition haben, wurden die Fortbildungskurse sowohl für Chemiker aller Fachrichtungen als auch für Chemielehrer erst 1968 ins Leben gerufen. Die rege Beteiligung zeigt, dass die GDCh damit einem dringenden Bedarf entgegengekommen ist. Die GDCh-Kommission für Fortbildung hat unter dem Vorsitz von Professor Dr. *Klaus Weissmehl* auch für 1979 wieder ein attraktives Programm entwickelt.

Das «Veranstaltungsprogramm 1979», das auch eine Vorschau auf die wichtigsten Veranstaltungen des nächsten Jahres enthält, kann kostenlos von der *Gesellschaft Deutscher Chemiker*, Postfach 90 04 40, 6000 Frankfurt/Main 90, bezogen werden.

Buchbesprechungen

Aspects of the Merrifield Peptide Synthesis

Birr Christian, Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry (Hrsg. *Hafner K., Rees Ch. W.* et al), vol. 8. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1978, 8 figs., 21 tab., VII + 135 pages, DM 18.-.

Seit ihrer Entdeckung im Jahre 1962 ist die ‚Merrifield-Synthese‘ (oder die Synthese von Peptiden auf polymeren Trägern) zu der wohl am häufigsten angewandten Methode für die Synthese von Peptiden geworden. Ihr einfaches Konzept und die repetitiven experimentellen Schritte verleiteten viele, sie unkritisch anzuwenden, was ihrem Ansehen bei ‚zünftigen‘ Chemikern sehr geschadet hat. Zu den wenigen Laboratorien, die sich in die chemische Problematik der Methode vertieft haben und versucht haben, sie von Grund auf zu verbessern, gehört das von *Christian Birr* im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg (Prof. Dr. *Th. Wieland*). Der Autor kennt die Probleme von der täglichen praktischen Anwendung her; er stellt sie knapp und ausgezeichnet tabellarisch und figürlich illustriert dar, bespricht sie und bietet neue Möglichkeiten zu ihrer Lösung. Für jeden Forscher, der sich mit Peptidsynthese und mit Peptidchemie abgibt, dürfte das erfrischend geschriebene, kurze (102 S.) Büchlein m. E. ein grosser Gewinn sein.

Robert Schwyzer

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ir-Iridium, Ergänzungsband 1: Metall. Legierungen. 112 Fig. XXIV + 149 Seiten. Redakteur: *K. Swars*. Springer-Verlag Heidelberg/Berlin/New York 1978. Preis gebunden DM 340,-.

Die meisten Gmelin-Bände über die Platinmetalle wurden in den Jahren 1938–40 veröffentlicht. Gegenwärtig wird intensiv an der dringend notwendigen Aktualisierung dieses Gebietes gearbeitet. Nach dem Ergänzungsband 2 über Iridium-Verbindungen liegt nun der Band über das Element und seine Legierungen vor. Angekündigt ist ein neuer Band «Osmium». Die ersten 40 Seiten beschreiben Herstellung, Physikalische Eigenschaften, Elektrochemisches Verhalten und Chemische Reaktion des reinen Metalls. Der Hauptteil des Bandes behandelt in systematischer Weise – die Legierungspartner sind nach dem Gmelin-System geordnet – die verschiedenen Legierungen von Iridium. Jeder der 29 Unterabschnitte ist nach folgenden Stichworten gegliedert: Zustandsdiagramm, Darstellung, kristallographische Eigenschaften, thermische und mechanische Eigenschaften, elektrische und magnetische Eigenschaften, chemisches Verhalten. Der in sich abgeschlossene Band erfasst die bis Beginn 1976 veröffentlichte Literatur.

A. Ludi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. W = Wolfram, Ergänzungsband Teil B 1: Systeme mit Edelgasen H, O. XVI, 172 Seiten + 99 Fig. Hauptredakteur: *H. Katscher*. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1978. Gebunden DM 488,-.

Der Hauptband «Wolfram» erschien 1933. Der vorliegende Band B 1 ist der erste Ergänzungsband mit Verbindungen des Wolframs. Im kurzen ersten Kapitel «Wolfram und Edelgase», welches im Hauptband von 1933 nur 7 Zeilen umfasste, werden Adsorptionseigenschaften von Wolframoberflächen und Prozesse beim Beschuss durch Edelgasionen beschrieben. Kapitel 2 «Wolfram und Wasserstoff» befasst sich mit der Reaktion von Wolfram mit Wasserstoff; auch hier nehmen Adsorptionseigenschaften einen breiten Raum ein. Am umfangreichsten ist das dritte Kapitel «Wolfram und Sauerstoff», in dem neben Ad-

sorptions- auch Oxydationsprozesse abgehandelt werden. Das Material ist mittels einer grossen Zahl von Diagrammen anschaulich dargestellt. Die Literatur ist bis Ende 1976 ausgewertet.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage, Hauptwerk: Mangan, Teil C 5: Halogenverbindungen. XXX + 343 Seiten. Hauptredakteur: *H. Katscher*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Gebunden DM 771,-.

Von dem den Verbindungen des Mangans gewidmeten Teil C sind in den letzten Jahren zahlreiche Bände erschienen. Die Verbindungen mit Chlor, Brom und Jod werden im vorliegenden Band C 5 beschrieben. Neben den binären Verbindungen werden, wie in früheren Bänden, auch Verbindungen und Systeme mit weiteren Kationen behandelt. So nehmen im umfangreichen Kapitel «Mangan und Chlor» Verbindungen mit Alkali- und Ammoniumionen sowie Chloromanganate organischer Stickstoffbasen einen sehr breiten Raum ein. Diese Familie von Verbindungen enthält einige Beispiele für nahezu ideales ein- respektive zweidimensionales antiferromagnetisches Verhalten. Sie sind in letzter Zeit vor allem von Physikern sehr intensiv untersucht worden. Im Vergleich zu den Verbindungen mit Chlor nehmen die Verbindungen mit Brom und Jod wenig Raum ein. In vielen Fällen sind deutliche Analogien zu den Chlorverbindungen festzustellen. Der Band enthält 111 Figuren, welche eindeutig zu einer Veranschaulichung des sehr umfangreichen Stoffes beitragen. Die Literatur ist bis Anfang 1977 ausgewertet.

H. U. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungsband: Borverbindungen. Teil 17: Borazin und seine Derivate. XVIII + 248 Seiten. Redakteur: *K. Niedenzu*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Gebunden DM 583,-.

Nachdem bereits früher erschienene Bände innerhalb der Bor-Serie vereinzelte Angaben über Borazine enthielten, wird diese Verbindungsklasse im vorliegenden Band 17 ausführlich besprochen. Die Auswertung der Originalliteratur erfasst die Zeitspanne 1950–1976. Der Band beginnt mit einer allgemeinen Übersicht über die Chemie der Borazine und einer Zusammenstellung der für die Diskussion dieser Substanzgruppe relevanten physikalischen Methoden. Im zweiten Kapitel wird die Stammverbindung Borazin behandelt. In der gewohnten systematischen Weise werden sodann die Eigenschaften von substituierten Borazinen zusammengestellt. Am Schluss des sehr homogen konzipierten Bandes folgt schliesslich eine knappe Diskussion über Oligo- und Polyborazine.

A. Ludi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage und Ergänzungsband. Index Formula Index C₃₄-Ca. Redakteure: *R. Warnke* et al. XV + 293 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 672,-.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Tellur, Ergänzungsband Teil B 2, Verbindungen. Redakteure: *G. Hantke* et al. 28 Fig. XVIII + 152 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 373,-.

Nach dem kürzlich erschienenen ersten Ergänzungsband B 1, der den Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen des Tellurs gewidmet war, dient der vorliegende Band B 2 der Behandlung von Fluor- und Chlorverbindungen. Neben den Säuren der verschiedenen Fluoro- und Chlorotellurationen werden auch

in diesem Band die entsprechenden Alkali- und Oniumsalze mit- einbezogen. Im Kapitel «Tellur und Fluor» nehmen Verbindungen, welche nur diese beiden Elemente enthalten, einen kleinen Raum ein. Es sind vor allem die Fluorotellurat(IV) und (VI)- Ionen sowie Fluorooxo- und Fluorohydroxo(IV) und (VI)- Ionen und ihre Verbindungen, welche dieses Kapitel dominieren. Das Kapitel «Tellur und Chlor» enthält zahlreiche Angaben über das reaktionsfähige TeCl_4 sowie über Salze der komplexen Ionen TeCl_6^{2-} und $\text{TeCl}_5^{(4-2)+}$. Die Bearbeitung ist übersichtlich. Die Literatur ist systematisch nur bis Ende 1973 ausgewertet.

H. U. Güdel

Structure and Bonding

Vol. 35: New Theoretical Aspects. Editors: J. D. Dunitz et al. IV + 176 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Price Cloth DM 74,-.

Dieser Band enthält vier Beiträge zum allgemeinen Thema «Neue theoretische Gesichtspunkte». Ein Beitrag von J.-F. Labarre befasst sich mit «Konformationsanalysen in der anorganischen Chemie: Semi-empirische Quantenberechnungen und experimentelle Studien». Es war hier für den Referenten von Interesse zu sehen, dass die Situation von Konformationsberechnungen für anorganische Systeme weitgehend auf demselben Stand zu sein scheint wie entsprechende Untersuchungen an biologischen Makromolekülen. Ein Beitrag von D. B. Cook behandelt «die Näherungsberechnung von molekularen elektronischen Strukturen als eine Valenztheorie». Dem Autor geht es vor allem darum, das Problem der näherungsweise Berechnung von molekularen Strukturen aufgrund der Valenztheorie neu zu überdenken, und es wird nicht versucht, einen Überblick über die vorhandene Literatur zu geben. Ein Beitrag von D. W. Smith trägt den Titel «Applications of the Angular Overlap Model». In diesem Aufsatz wird darauf verzichtet, die Theorie des «Angular Overlap Modells» zu beschreiben. Vielmehr wird ein Überblick gegeben über die Erfolge dieser Methode bei der Anwendung für die Interpretation von d-d-Spektren und f-f-Spektren und verschiedene weitere Eigenschaften von Metallkomplexen. C. Furlani und C. Cauletti diskutieren «He(I) Photoelektronenspektren von d-Metallverbindungen». Nach einer knappen Einführung in die Photoelektronenspektroskopie wird mit Hilfe der Reproduktion von zahlreichen Spektren und mit ausführlichen Tabellen ein Überblick über die mit verschiedenen d-Metallverbindungen erhaltenen Resultate gegeben. Dieser Band dürfte einen interessierten Leserkreis vor allem unter den Chemikern finden, die sich mit Problemen der allgemeinen Bindungslehre und der anorganischen Strukturchemie befassen.

K. Wüthrich

Advances in Physical Organic Chemistry

Vol. 14. Edited by V. Gold and D. Bethel. VIII + 374 pages. Academic Press Inc. Ltd., London 1977. Preis SFr. 54.40.

Drei von vier Beiträgen in diesem Band betreffen Lösungsmittelphänomene. T. W. Bentley und P. v. R. Schleyer erörtern Solvolysen sekundärer Substrate und kommen zum Schluss, dass Lösungsmittel nicht nur ionisierende Media, sondern kinetisch signifikante Nukleophile sind. Das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid als mechanistische Sonde wird in einem Beitrag aus der Feder von E. Buncl und H. Wilson diskutiert. Neben grundsätzlichen Problemen der thermodynamischen Erfassung des Transfers von Ionen aus Wasser in DMSO wird der Einfluss dieses Lösungsmittels u. a. auf SN_2 - und E_2 -Reaktionen dargelegt. Ein Drittel des Bandes ist der Kinetik organischer Reaktionen in Wasser und wässrigen Lösungsmittelgemischen gewidmet. Der Autor, M. J. Blandamer, diskutiert hier neben strukturellen Aspekten ausführlich thermodynamische und kinetische Einflüsse des Wassers auf Reaktionen, speziell auf Hydrolysen. Durch den vierten Beitrag von A. Pross über den Zusammenhang zwischen

relativer Reaktivität und Selektivität wird das «lästige» Problem der Lösungsmittel wieder auf den Boden substratspezifischer Eigenschaften zurückgeholt. Im ganzen ein Band, der das Etikett «physikalische organische Chemie» wirklich verdient.

R. Keese

Advances in Physical Organic Chemistry

Vol. 15. Edited by V. Gold and D. Bethel. VIII + 374 pages. Academic Press Inc. Ltd., London 1977, Preis SFr. 55.85.

Wer sich über den gegenwärtigen Stand von «The Principle of Least Nuclear Motion» eingehend informieren will, findet in diesem Band, aus der Feder von J. Hine, eine ausführliche Darstellung. Obwohl viele Reaktionen, bei denen dieses Prinzip eine Rolle spielen kann, erörtert werden, kommt der Autor doch zum Schluss, dass weitere Präzisierungen vonnöten sind.

Der grösste Teil des Bandes ist dann intermolekularen Wechselwirkungen und Assoziaten gewidmet. Im Kapitel über *topochemische Phänomene in der organischen Festkörperchemie* (J. M. Thomas, S. E. Mori und J. P. Desvergne) werden hauptsächlich photoinduzierte Reaktionen, solche zwischen Gasen und Festkörpern und chirale Synthesen dargelegt. Bei der Diskussion über «Ion-Pairing effects in Carbanion Reactions» (T. E. Hogen-Esch) werden Gleichgewichte sowie kinetische und stereochemische Aspekte kompetent erörtert. Mit «Prinziples of Phase-Transfer Catalysis by Quarternary Ammonium Salts» legt A. Brändström seine mechanistischen Konzepte vor.

Alle Beiträge, die auch in diesem Band ein umfangreiches, alphabetisch geordnetes Literaturregister enthalten, festigen den guten Ruf dieser Reihe; die geschickte Hand der Herausgeber bei der Wahl der Mitarbeiter ist unübersehbar.

R. Keese

Internal Rotation and Inversion

An Introduction to Large Amplitude Motions in Molecules. D. G. Lister, J. N. Macdonald and N. L. Owen. Academic Press, 1978, XII, figs. 246 pages. £ 11.50.

Die Information über intramolekulare Bewegungen mit grosser Amplitude ist in den vergangenen Jahren gewaltig vermehrt worden. Vor allem die interne Rotation einzelner Teile einer Molekel gegeneinander, aber auch die Inversion an einem pyramidalen Zentrum und Ringdeformationen sind Beispiele solcher Bewegungen, die durch mehr oder weniger hohe Potentialbarrieren behindert sind. Die drei Autoren haben es unternommen, die wichtigsten Erkenntnisse und Resultate dieses Gebietes einem breiten Kreis von Chemikern bekanntzumachen. Um das Verständnis der fast ausschliesslich durch spektroskopische Methoden erarbeiteten Resultate zu ermöglichen, werden in den ersten zwei Kapiteln die Grundlagen zur Dynamik der Kernbewegungen mit den zugehörigen Energiezuständen eingeführt, ohne dass spezielle Kenntnisse der Quantenmechanik vorausgesetzt werden. Die Darstellung erfolgt hier nicht immer mit der nötigen Strenge und Korrektheit. In einem weiteren Kapitel wird den Ursachen der Potentialbarrieren nachgegangen und werden Vergleiche mit ab initio Rechnungen angestellt. Typische Beispiele intramolekularer Bewegungen wie interne Rotation symmetrischer und asymmetrischer Gruppen, Inversion und Ringdeformation vier- bis sechsgliedriger Ringe werden in den folgenden Kapiteln behandelt. Die Autoren vermitteln eine Fülle von experimentellen Resultaten. Leider vermisst man fast immer die zugehörigen Referenzen. Am Schluss werden Konformationsfragen biologisch wichtiger Substanzklassen diskutiert. Als Grundlage dienen die detaillierten Resultate, die an kleinen Molekeln gefunden wurden. Das von den Autoren anvisierte Ziel, die neueren Ergebnisse intramolekularer Bewegungen grosser Amplitude einem breiten Kreis nahezubringen, dürfte mit diesem Buch erreicht werden.

A. Bauder

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatetechnik

Neue Filterbaureihe für den pharmazeutischen Bereich und für Laboratorien

Die Firma Filtratechnomie AG stellt eine neue Filterbaureihe vor, die sich die Wirtschaftlichkeit von gefalteten Grossflächenfiltern für die Membranfiltration zunutze macht.

Die Filter, die unter der Markenbezeichnung «Sealkleen» angeboten werden, stehen mit gefalteten Membran-Filterelementen von 930 oder 1860 cm² wirksamer Filterfläche zur Verfügung. Diese Filterelemente werden im Edelstahlgehäuse auf eine völlig neue patentierte Art abgedichtet, die jede Möglichkeit des ungefilterten Produktdurchflusses von der Ein- auf die Austrittsseite ausschliesst. Die Handhabung des Filters ist denkbar einfach, und trotz der grossen Filterfläche betragen die Abmessungen nur einen Bruchteil der von Membranhaltern her bekannten Masse (Gehäuselänge 230 mm, Durchmesser 83 mm).



Die Filterelemente sind in den verschiedensten Rückhalteraten lieferbar, wobei für die Sterilfiltration von Flüssigkeiten ein Element mit 0,2 µm zum Einsatz kommt.

Die Sterilisation erfolgt, wie beim Membranscheiben-Filter, durch Autoklavieren. Beim aseptischen Transport und Zusammenbau wirken sich das geringe Gewicht (nur 700 g) und die kleinen Abmessungen positiv aus.

Alternativ können die Filter auch in eingebautem Zustand dampfsterilisiert werden.

Selbstverständlich werden bei der Herstellung aller Komponenten die CGMPs beachtet, und die Filterelemente sind entsprechend den Forderungen des Federal Register für die Herstellung von Parenteralia asbestfrei und nichtfaserabgebend. Ausserdem sind die Elemente glasfaserfrei. Hauptanwendungsgebiete für die neuen Filter sind deshalb vor allem im pharmazeutischen Bereich zu finden, und zwar dort, wo kleine und mittlere Chargen von Parenteralia, Serum, Lösungen oder Wasser filtriert werden sollen.

Leserdienst 16

Neue, sehr kleine und leichte Drehschiebervakuumpumpe S 1,5

Wegen ihrer bekannt universellen Eignung werden Drehschiebervakuumpumpen von Leybold-Heraeus in allen Laborbereichen eingesetzt. Leistung, Robustheit sowie die thermische Belastbarkeit sind die Voraussetzungen hierfür.

Das grosse Vakuumpumpenprogramm von Leybold-Heraeus reicht von der tragbaren Pumpe bis zum fahrbaren Laborpumpstand und erschliesst Anwendungsgebiete von der Mikrodestillation bis zum Technikumsbetrieb.



Als weitere Ergänzung dieses Programmes wurde die kompakte, einstufige Drehschiebervakuumpumpe S 1,5 mit einem Nennsaugvermögen nach Pneurop von 1,9 m³ · h⁻¹ aufgenommen.

Zur Vermeidung von im Schöpfraum liegenden Lagern wurde der Rotor direkt auf der Motorwelle montiert. Dadurch ergibt sich für die S 1,5 eine extrem hohe Unempfindlichkeit gegen Verunreinigungen.

Die hervorragenden technischen Daten der S 1,5 beweisen, dass der einfache Aufbau keinen Verzicht auf Leistung voraussetzt, so dass die Pumpe auch den Anforderungen physikalischer Applikationen gerecht wird.

Technische Daten

Nennsaugvermögen 1,9 m³ · h⁻¹

Saugvermögen 1,75 m³ · h⁻¹

Endpartialdruck ohne Gasballast 3 · 10⁻² mbar

Endtotaldruck mit Gasballast 3 · 10⁻¹ mbar

Leserdienst 17

Modell 3000 – ein neues registrierendes Fluoreszenz-Spektrophotometer mit Mikrocomputersteuerung

Mit dem registrierenden Fluoreszenz-Spektrophotometer 3000 führt Perkin-Elmer ein Routine-Gerät ein, das messtechnische Eigenschaften aufweist, die sonst nur bei sehr viel teureren Forschungsgeräten angetroffen werden.



Die beiden lichtstarken Gittermonochromatoren für Anregung und Emission des Modells 3000 werden von einem mikroprozessorgesteuerten Schrittmotor angetrieben, die Wellenlängenanzeige erfolgt auf Digitalanzeigen. Zur raschen und irrtumssicheren Einstellung von festen Wellenlängen dient ein Speicher, der 6 vorgegebene Wellenlängenwerte speichert und auf Knopfdruck am entsprechenden Monochromator einstellt. Anregungsspektren können im Bereich 230 bis 720 nm registriert werden, Emissionsspektren im Bereich 250 bis 800 nm. Die gepulste Xenon-Lichtquelle des Geräts hat eine vernachlässigbare Wärme- und Ozonentwicklung, so dass ein separates Lampenhaus entfallen kann.

Ein besonderes Merkmal des Modells 3000 ist die Registriermöglichkeit quantenkorrigierter Anregungsspektren. Dies wird mit einem Rhodamin-Quantenzähler und einem Referenz-Multiplier mit elektronischer Ver-

hältnisschaltung erreicht. Der Referenz-Multiplier beseitigt auch von der Lichtquelle herrührende Drift und sorgt dafür, dass das Gerät bei hoher Empfindlichkeit eine hervorragende Langzeitstabilität aufweist. Das Fluoreszenzsignal wird digital angezeigt und lässt sich direkt in Konzentrationseinheiten einstellen. Zur Erhöhung der Präzision kann auch auf Tastendruck eine Integration über 5 s durchgeführt werden.

Die Bedienung des Geräts erfolgt mit klar und übersichtlich angeordneten Drucktasten. Bedienungsfehler werden so vermieden und die Routinearbeit erleichtert. Unter dem vielseitigen Zubehörangebot ist besonders die LC-Durchflussküvette zu erwähnen, die zum Anschluss an Hochdruck-Flüssigchromatographiesysteme konstruiert ist und damit aus dem Modell 3000 einen empfindlichen Fluoreszenzdetektor für die HPLC macht. **Leserdienst 18**

Universal-Pipettiergerät

Abfüllen von Flaschen, Ampullen, Petri-Schalen, Reagenzgläsern usw. kann jetzt mit dem neuen Peri-Fill sehr einfach, rationell und absolut steril durchgeführt werden.



den. Das Abfüllmedium wird kontinuierlich durch eine Schlauchquetschpumpe gefördert und fließt in das Vorratsgefäß zurück. Durch manuelle oder automatische Steuerung eines Zweigventils kann jedoch die Flüssigkeit in die einzelnen Gefäße gelenkt werden. Vorteile:

- 0,4 bis 550 ml Pipettierbereich
- Genauigkeit $\pm 1\%$
- Flüssigkeit kommt nur mit Silikon-schlauch in Berührung
- Pipettierung kann manuell durch Knopfdruck oder Pedal ausgelöst werden, bzw. automatisch durch Festlegung der Intervalle von 0,2–5 Sekunden
- handliches, robustes und sehr preisgünstiges Gerät, welches die oftmals zeitraubenden Serienabfüllungen wesentlich rationalisiert.

Leserdienst 19

Compu-Trac Feuchtigkeitsanalysator

Der Compu-Trac, ein neues Messinstrument von Motorola Process Control Inc.

ermöglicht vollautomatische Feuchtigkeitsmessungen. Es lässt sich direkt in die Produktionskette einbauen und von nicht-qualifiziertem Personal verwenden. Dank eingebauter Zeitschaltung wird die Messung so lange durchgeführt, bis das Muster 0% Feuchtigkeit erreicht, um dann automatisch unterbrochen zu werden. Das Gerät hat automatische Kalibrierung und Nullpunktstellung. Es weist keine beweglichen Teile auf und bedarf keines Abgleichens.

Der eingebaute Computer überwacht die Funktion und die gesamte Elektronik ist in steckbaren Einheiten aufgebaut.

Es lassen sich praktisch alle Arten von flüssigen oder festen Mustern von 0–100% Feuchtigkeit und bei einem Gewicht von 3–6 g prüfen.

Die Digitalanzeige ist auf Feuchtigkeits-Prozentsatz (nasse Grundlage) bzw. -Verhältnis (trockene Grundlage) umschaltbar. Dabei ist keine Temperaturnachrechnung notwendig.

Das portable Gerät zeichnet sich durch besonders robuste Konstruktion aus und ist sehr preisgünstig. **Leserdienst 20**

Gelman Einweg-KleinfILTERkerzen für die Reinstfiltration mittlerer und grosser Volumina

Die Gelman Einweg-KleinfILTERkerzen werden als gebrauchsfertige Einheiten für die Mikro- und Sterilfiltration mittlerer und grösserer Flüssigkeits- und Gasmengen angeboten. Sie verbinden die Präzision der Labor-Membranfilterscheiben mit der Filterkapazität der Acroflow® Membranfilter-Faltkapseln. Nach Beendigung des Filtrationsprozesses werden die Kapseln ganz einfach weggeworfen.



Die Filterkerzen bestehen aus einem Polysulfon Gehäuse von 18,7 cm Länge und 5,8 cm Durchmesser, enthaltend eine eingegossene, gefaltete Acropor® Filtermembran aus nylonverstärktem PVC-Acrylonitril-Copolymer von 1490 cm² freier Filterfläche. Dieses Filtermedium garantiert ein vollständig partikel- und faserfreies Filtrat. Für viele Anwendungen wird die Kerze «in-line» eingesetzt. Schlauchnippel von 12,7 mm Innendurchmesser sind standardmässig eingegossen. Die 0,2 µm Kerze wird auch als Variante für festen Einbau ohne Schlauchnippel, dafür mit 3/8" Innengewinde geliefert (Polykarbonatgehäuse). Für allgemeine Filtrationsaufgaben werden

den KleinfILTERkerzen mit 3,0 µm Porenweite verwendet. Kritischere, insbesondere Sterilfiltrationen lassen sich mit den vorsterilisierten 0,2 µm Kerzen durchführen. Der Wasserdurchsatz eines solchen Sterilfilters liegt mit $1 \cdot 10^5$ PA (1 bar) Druckdifferenz bei etwa 20 Litern pro Minute und Kapsel. Für die Tisch- oder Wandmontage ist ein Filterkerzenhalter erhältlich, welcher ein unrichtiges Einsetzen der Kapsel vollständig ausschliesst.

Gelman Einweg-KleinfILTERkerzen werden unter anderem für folgende Zwecke eingesetzt: Aufbereitung von Labor-Reinstwasser, von Reinstwasser für Flüssigkeits-Partikelzähler, Sterilfiltration von Wasser für künstliche Nieren, für die Elektronik-Industrie, Erzeugung hochreiner und sterilerer Zu- und Abluft für Labor und Industrie etc. **Leserdienst 21**

Neuer Baustein zum Nachweis negativer Ionen für die GC/MS-Systeme der Serie 5985 B von Hewlett-Packard

Ein neuer Baustein ermöglicht die Anwendung der NCI-Methode (Negative chemische Ionisation) für die GC/MS-Systeme der Serie HP-5985B. Dem Anwender werden damit neue Wege bei der Analyse und Bestimmung komplexer Substanzgemische eröffnet.

Mit der NCI-Methode erhöht sich gegenüber der PCI-Methode (Positive chemische Ionisation) die Nachweis-Empfindlichkeit des GC/MS-Systems für bestimmte Verbindungen. Besonders vorteilhaft kann die NCI-Methode bei der Lösung biochemischer Probleme und für den Nachweis halogenierter Substanzen eingesetzt werden. Der Anwender kann mit einfachen Befehlen zwischen der NCI- und der PCI-Methode wählen. Alle für die NCI-Methode notwendige Soft- und Hardware wird komplett mitgeliefert. Bei der Bestellung eines GC/MS-Systems HP-5985 B kann der neue Baustein entweder sofort oder nach Wunsch des Kunden auch nachträglich eingebaut werden.

Dieses Spitzenmodell unter den GC/MS-Systemen von Hewlett-Packard ist äusserst vielseitig bei der spektrometrischen Messung und Datenverarbeitung. Hierzu trägt u.a. auch das automatische Einstellen optimaler Bedingungen (Autotune), der hyperbolischen Quadrupol-Massenfilter und die Mikroprozessor-Steuerung des Gerätes bei. Die umschaltbare Ionenquelle (CI/EI) bietet auch für die Bestimmung negativer Ionen optimale Ionisierungsbedingungen. Der Massenbereich des GC-MS-Systems liegt zwischen 10 und 1000 AMU, die Nachweis-Empfindlichkeit für die PCI-Methode im Picogramm-Bereich. Dies ist besonders wichtig für die Analyse von Proben aus der Umweltanalytik, von Pharmaka und deren Metaboliten in biologischen Materialien.

Neben der Möglichkeit, negative Ionen nachzuweisen, kann das GC/MS-System jetzt ausserdem mit Turbomolekularpumpen ausgerüstet werden. **Leserdienst 22**

Nur 3 Teile für HPLC- und GC-Verschraubungen

Die Parker CPI Verschraubungen wurden konstruiert, um den vielfältigen Anforderungen der modernen Flüssig- und Gaschromatographie sowie weiteren analytischen Anwendungstechniken gerecht zu werden.

Das Parker single ferrule System besteht nur aus 3 Teilen und hat somit das Minimum von 2 Dichtungsstellen. Weniger Dichtstellen bringen mehr Sicherheit und einfachere Montage.

Eine solche hochgasdichte Verbindung mit einem Edelstahlrohr besteht aus einem Präzisionsverschraubungs-Körper mit gerollten Gewinden und Dichtungsflächen, einem Präzisions-Schneidklemmring mit fein abgestimmter Oberflächenhärtung und einer kalt geschmiedeten Überwurfmutter. Der federnde Schneidklemmring dieser Verbindung ermöglicht Wiedermontage ohne Dichtheitsverluste. Durch die spezielle Konstruktion des single ferrules ist die Dichtigkeit auch bei extremen Temperaturbedingungen gewährleistet.

Eine grosse Anzahl verschiedener Verbindungsstücke mit minimalsten Totvolumen garantieren optimale Voraussetzungen für chromatographische und weitere analytische Anwendungstechniken.

Leserdienst 23

Digital-pH-Meter, Typ 642

Die neuen, preisgünstigen Digital-pH-Meter Typ 642 und 643-1 ergänzen die Serie erfolgreicher Labor-pH-Meter von KNICK. Der hohe technische Standard: 0,00 ... 14,00 pH, Messfehler < 0,01 pH, Diodenmodulator-Verstärker, Elektrodenanpassung, Temperaturkompensation, Gehäuse Edelstahl rostfrei und ... 3 Jahre Garantie ... unterstreichen erneut den Führungsanspruch, den KNICK auf dem Gebiet der pH-Mess-technik stellt.



Fordern Sie die ausführlichen Unterlagen oder eine Probeflieferung an.

Leserdienst 24

Digital-Tensiometer K 10

Das neue Digital-Tensiometer K 10 von Krüss ermittelt die Grenzflächen- und Oberflächen-Spannung von Flüssigkeiten. Automatische Messungen mit Ring- und Platten-Methode möglich, digitale Anzeige auf 0,1% genau. – Elektronischer Kurzzeit-Rücklauf erlaubt eine Messung in 5 Sekunden. Ein Schreiberanschluss und das auf Wunsch eingebaute Digital-Thermometer vervollständigt den Messkomfort. Krüss hat übrigens in der Tensiometrie bereits mehr als 30 Jahre Erfahrung und liefert auch Tensiometer schon für weniger als tausend Franken.



Fordern Sie die ausführlichen Unterlagen mit Angebot oder einen Beratungsbesuch an.

Leserdienst 25

Farbmess-System LF 90

Farbmessungen an Oberflächen, Pulver und Pasten gehören in den verschiedensten Industriezweigen als laufende Qualitätskontrolle schon lange zum Produktionsablauf. Die Messungen und Auswertungen sind in den letzten Jahren immer weiter verbessert und vereinfacht worden. Der wesentliche Schritt ist jetzt durch den Einsatz von online Tischrechnern gemacht. Der Rechner wird direkt mit dem Farbmessgerät verbunden und liefert sofort die Endwerte, zusammen mit dem Prüfprotokoll.

Mit dem Farbmess-System LF 90 können die Farbgehalte nach DIN 5033, ASTM D 2244, bzw. DIN 6174 und Weissgrade gemessen werden. Es kann wahlweise mit Normlichtart C oder D 65 gearbeitet werden. Das Gerätesystem ist auch für Remissionsmessungen nach DIN 53 145, für Opazitätsmessungen nach DIN 53 146 und für Transparenzmessungen nach DIN 53 147 einsetzbar.



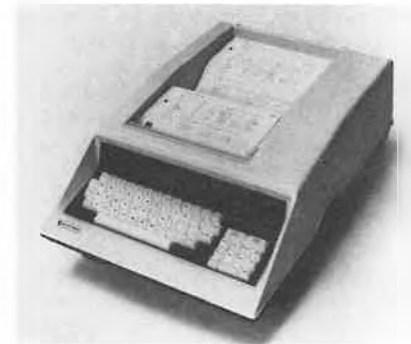
Zurzeit stehen folgende Rechnerprogramme zur Verfügung:

- Normfarbwertanteile nach DIN 5033.
- CIE 1976 L*, a*, b* nach DIN 6174 und ASTM D 2244.
- Normfarbwertanteile nach ASTM D 2244 nach HUNTER L, a, b.
- Yellowness-Index nach DIN 6167 und ASTM D 1925.
- Whiteness-Index nach ASTM E 313.
- Opazitätsmessungen nach DIN 53 146.

Leserdienst 26

Computer-Integrator SP 4100 von Spectra-Physics – der intelligente Integrator für kreative Chromatographie

Der Computer-Integrator SP 4100, eine Kombination aus Integrator, Minicomputer und Plotter, erfüllt alle Anforderungen der Chromatographie der 80er Jahre. Der SP 4100 ermöglicht auch die Auswertung schnellster Kapillarchromatogramme und markiert Peak-anfang und -ende. Er erlaubt flexible Flächen- und Konzentrationsberechnungen, die sich auf Knopfdruck abrufen lassen. Er fertigt saubere Analysenberichte an, auf denen Chromatogramm und Analysenbericht übersichtlich auf einem Blatt angeordnet sind.



Dieser Integrator ermittelt automatisch die richtigen Peakerkennungparameter. Dadurch erübrigt sich oft ein aufwendiges Einstellen des Integrators. Die Bedienung des Gerätes wird durch einen intelligenten Dialog erleichtert, der wahlweise auch in deutscher Sprache erfolgen kann. Standardberechnungen für die Chromatographie sind auf Knopfdruck verfügbar. Selbst während der Integration sind Eingaben oder Korrekturen möglich. Zur Lösung von

speziellen anwenderspezifischen Applikationen dient die serienmässige BASIC-Programmierung. Durch den X-Y-Printer/Plotter werden die Messergebnisse übersichtlich dargestellt und Eichkurven oder Chromatogramme zeichnerisch dargestellt. Zu jedem beliebigen Zeitpunkt können alle Parameter und Funktionen mit Hilfe einer 8stelligen, alphanumerischen Leuchtanzeige überprüft werden.

Der Integrator SP 4100 verfügt weiter über serienmässige Ausgänge für Rechner, Bildschirm oder ein handelsübliches Kassettengerät zum Speichern von Chromatogrammen, Daten und Programmen.

Eine Notstromversorgung mit eingebauter NiCd-Batterie sichert bei Netzausfall alle Daten für die Dauer von 2 Stunden.

Leserdienst 27

Eine neue Hettich-Universal Tischzentrifuge für die Praxis und das kleine Labor

Das klare Design der Universal zeigt den Weg der konsequenten Entwicklung moderner Tischzentrifugen in der Produktionspalette von Hettich!



Konzeption und technische Ausstattung entsprechen allen Sicherheitsanforderungen, die von einer Tischzentrifuge erwartet werden. Ein umfangreiches Angebot an freischwingernden Schleuderköpfen und Winkelköpfen bis zu einer max. Kapazität von 4 x 50 ml steht für die Hettich-Universal wahlweise zur Verfügung.

Entsprechend der Unfallverhütungsvorschriften (UVV/VBG 7z) ist die Universal mit Deckelverriegelung (Zentrifuge kann erst gestartet werden, wenn der Deckel geschlossen ist) und mit Deckelzuhalterung (Deckel kann erst geöffnet werden, wenn der Rotor stillsteht) ausgerüstet.

Aus Sicherheitsgründen sowie zur Verbesserung der hygienischen Arbeitsbedingungen ist der Schleuderraum aus rostfreiem Edelstahl gefertigt. Gehäuse und Deckel sind aus kaltverformtem Leichtmetall einbrennlackiert und konstruktiv als Sicherheitszelle ausgebildet. Der Deckel verschliesst den Schleuderraum dicht.

Eine gute Belüftung hält die Schleuderraumtemperatur bei Höchstzahl weit unter der in DIN 58970 geforderten Temperaturgrenze von 38° + 2°C. Der Deckel der Universal ist abgefedert und lässt sich dadurch leicht öffnen und schliessen.

Die Bedienung ist auf ein Minimum redu-



ziert. Mit der Zeitschaltuhr wird die gewünschte Laufzeit bis 60 min. und mit dem Drehzahlsteller die Drehzahl vorgewählt. Am elektrischen Drehzahlmesser lässt sich bequem die Drehzahl ablesen.

Die grosse Deckelöffnung macht die Universal besonders bedienungsfreundlich mit viel Platz zum Beschicken und zum Reinigen.

Leserdienst 28

Neue Vertretung

Instrumatic übernimmt die Generalvertretung der Ortec für die ganze Schweiz

Die Ortec Inc. (USA) bzw. die Ortec GmbH, München, haben mit Wirkung auf den 1.7.79 die Instrumatic AG mit der Generalvertretung ihrer Geräte für die gesamte Schweiz betraut.

Die Instrumatic SA hat die Ortec – ein Mitglied der EG & G Firmengruppe – seit 1974 im französischen Sprachgebiet vertreten und verfügt somit vertriebs- und servicemässig über eine beträchtliche Erfahrung.

Ortec ist ein führender Hersteller von NIM-Elektronik, Vielkanalanalysatoren, Detektoren und komplette Systeme für α , β , γ und Röntgen-Strahlungsmessungen in Forschung, Industrie und Umweltschutz.

Neue Firmenschriften

Specpure® – Produkte ex Johnson Matthey Chemicals

Products for the Analyst heisst die vollkommen neue Publikation von Johnson Matthey Chemicals. Der farbige Katalog bringt zum ersten Mal alle JMC-Produkte für analytische Zwecke zusammen und enthält beinahe 400 hochreine Materialien.

Die JMC Specpure Reihe beinhaltet mehr als 300 ultra-hochreine Produkte, die für

die Zubereitung von festen- und Lösungs-Referenzmaterialien geeignet sind. Sie können für instrumentelle als auch für nass-chemische Analysen-Techniken verwendet werden. Jedes Specpure Produkt wird von einem Analysenzertifikat des betreffenden Loses begleitet und gibt Ihnen die folgenden Details:

- Gesuchte Elemente
- Nachweisgrenze für über 20 Verunreinigungen, die normalerweise mit dem entsprechenden Material vorkommen
- Konzentration der gefundenen Verunreinigungen
- Angewandte Analysentechniken
- Die Konzentration der Materialien, die von Natur aus «non stochiometrisch» sind

Die Reihe von Spectroflux schliesst reine und gemischte Kompositionen ein, hauptsächlich Alkali-Metall-Borate. Die Flux sind speziell geeignet für die Auflösung von Erzen, Sintermaterialien, Zementen, Mineralien und refraktischen Metallen in X-Ray optischen Emissions- und Atom-Absorptions-Spektrometrie.

Im neuen Katalog finden Sie ebenfalls Spectromel Standard Pulver Mischen, JMC Materialien für die Spektrographie und RU Pulver Mischungen.

Im weitem machen wir Ihnen auch Vorschläge wie Sie Referenz-Lösungen vorbereiten können. Wir zeigen Ihnen auch Techniken für die Handhabung und Behandlung von Reaktionsmaterialien und Hinweise auf Gefahren von jedem Produkt.

Für weitere Informationen: **Leserdienst 29**

Wasser – mehr als zwanzigmal teurer als Gold?

Das gibt es! Es handelt sich um Wasser mit dem Sauerstoff-Isotop 18.

Die Fa. ECO Incorporated stellt unter dem Handelsnamen KOR-Isotopes mehr als 250 Verbindungen mit den folgenden stabilen Isotopen her:

- Kohlenstoff-13
- Stickstoff-15
- Deuterium
- Sauerstoff-18

Weitere Substanzen werden kundenspezifisch auf Anfrage synthetisiert.

Diese Verbindungen können ohne die Nachteile der radioaktiv markierten Substanzen gefahrlos und ohne irgendwelche Schädigungen auch von menschlichen Versuchspersonen aufgenommen werden. Die einzelnen Isotope sind dann in Abstrichen oder Ausscheidungen mit dem Massenspektrometer nachweisbar.

Anwendung finden diese Verbindungen bei der Diagnose von Fehlern im Metabolismus, in der biochemischen Forschung, bei Drogenstudien und in der klinischen Chemie.

Interessenten steht ein 30seitiger Katalog mit einer ausführlichen Bibliographie zur Verfügung.

Leserdienst 30

Berichte, Informationen

Chancen und Risiken der modernen Analytik

Hoechst AG bezog ein neues Analytik-Gebäude

Nahezu unvorstellbar kleine Spuren von Verunreinigungen lassen sich heute mit den modernen Methoden der Analytik feststellen. Die Empfindlichkeit der Geräte und damit die Nachweisgrenze ist in einem Zeitraum von nur 20 Jahren um das Millionenfache gesteigert worden. Was vor wenigen Jahren noch «null» war, ist heute bestimmbar.

Prof. Dr. Klaus Weissermel, der Forschungs-Chef der Hoechst AG, warnte anlässlich der Eröffnung des neuen Analytik-Gebäudes im Werk Hoechst bei Frankfurt a. M. vor unqualifizierten Forderungen an die chemische Industrie. Das Vorhandensein eines Stoffes sage allein noch nichts über die Gefährlichkeit aus. Es müssten vielmehr auch die Schwellenwerte ermittelt werden, die zu unliebsamen Folgen führen könnten. Die Analytik erlaube es uns, beliebige potentielle Schadstoffe aufzuspüren und sie in kleinsten Konzentrationen quantitativ zu bestimmen. Allein aus der Messbarkeit kleinster Mengen an Schadstoffen, z.B. in Nahrungs- und Genussmitteln, sei kein Gebot zur Entfernung dieser Substanzen abzuleiten. Wollten wir auf jede in der Natur vorkommende oder jede synthetische Verbindung verzichten, die isoliert betrachtet in einem praxisfernen Konzentrationsbereich auch schädliche Wirkungen zeige, wäre ein Leben auf dieser Erde nicht vorstellbar.

In den verschiedensten Abteilungen der Forschung, Anwendungstechnik und Produktion sind bei der Hoechst AG zur Zeit etwa 1000 Mitarbeiter unterschiedlicher Disziplinen mit Fragen der Analytik be-

schäftigt; davon etwa 150 Mitarbeiter im Analytischen Labor, das jetzt in einen für 19 Millionen DM errichteten Neubau im Forschungszentrum umgezogen ist. Der jährliche Gesamtaufwand für analytische Messergebnisse beträgt rund 120 Millionen DM, was eine Verdoppelung seit 1970 bedeutet.

Allein für den Umweltschutz, zur Überwachung der Luft am Arbeitsplatz und an den Werksgrenzen, zur Kontrolle des Wassers in den Kanälen und im Fluss, sind bei der Hoechst AG jährlich eine Million Analysen-Ergebnisse zu ermitteln. Die gesetzlichen Vorschriften oder behördlichen Auflagen werden nicht nur eingehalten, sondern zum Teil recht erheblich unterschritten.



Als eines der letzten Forschungslaboratorien ist jetzt auch die Analytik in das Forschungszentrum der Hoechst AG, Frankfurt a. M., auf die südliche Mainseite umgezogen. Das neue Gebäude besteht aus einem unterkellerten, dreigeschossigen Laborbau von 72 m Länge und verfügt bei einer Grundfläche von 1624 m² über eine Nutzfläche von 3400 m².

Beschäftigt werden in dem neuen Gebäude der Analytik 145 Mitarbeiter (davon 15 Naturwissenschaftler) in 16 Arbeitsgruppen mit produktbezogenen oder mit methodisch-apparativen Schwerpunkten.

Pflanzenschutzmittel gehören bezüglich ihrer Wirkung auf die Gesundheit zu den am besten untersuchten Stoffen überhaupt. Die Analytik sorgt dafür, dass viele Substanzen aufgrund zu hoher Rückstandswerte nicht über die Zulassungshürden kommen. Wenn heute die Trefferquote für ein neues Pflanzenschutzmittel in Hoechst bei 1:10 000 liegt, ist das nicht zuletzt auf verfeinerte analytische, aber auch toxikologische Erkenntnisse und Methoden zurückzuführen.

20 bis 30% des Forschungs- und Entwicklungsaufwandes bei Arzneimitteln entfallen auf die Analytik. Oftmals gilt es, 1 mg eines hochwirksamen Medikaments im menschlichen Körper zu verfolgen und dessen Spaltprodukte zu charakterisieren. Bei dem



Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung, eine moderne Analysenmethode, die im neuen Analytik-Gebäude von Hoechst AG, Frankfurt a.M. routinemässig angewandt wird.

neuen Psychopharmakon Frisium® waren z.B. über 32000 Einzeluntersuchungen für Pharmakokinetik und Metabolismus notwendig. Es besteht kein Zweifel, ohne Analytik würden wir weder über den heutigen Arzneimittelschatz, noch über eine moderne, in die Zukunft gerichtete Arzneimittelforschung verfügen.

Chemie-Wirtschaft

IFPMA

Internationales Sprachrohr der Pharmazeutika-Hersteller

Der internationale Dachverband der Pharmazeutika-Hersteller entstand 1968 auf Initiative der europäischen Pharma-Verbände der EG und der EFTA sowie der entsprechenden Vereinigungen in den USA und in Kanada. Innerhalb relativ kurzer Zeit schlossen sich zahlreiche Pharma-Verbände aus der ganzen Welt an, so dass die IFPMA (International Federation of Pharmaceutical Manufacturers Associations) heute knapp 50 Mitglieder zählt.

Ziele

Die Hauptaufgabe dieses Verbandes besteht darin, sich mit allen Fragen zu befassen, die im Interesse der Mitglieder liegen, die kontinuierliche Entwicklung von ethi-

schen Prinzipien und Praktiken in der Pharma-Industrie zu fördern und die Zusammenarbeit mit gleichgerichteten nationalen und internationalen Organisationen zu gewährleisten.

Organisation

Die drei Organe des Verbandes sind die Mitgliederversammlung, der Vorstand und das Sekretariat. Die Mitgliederversammlung tritt alle zwei Jahre zusammen; sie beschliesst über die Aufnahme von neuen Mitgliedern, wählt den Präsidenten (z.Z. Herr W.H. Conzen, USA, Amtszeit 1978/80) und die beiden Vizepräsidenten (z.Z. die Herren Dr. E. Vischer, Schweiz, und A. Comin, Argentinien, Amtszeit 1978/80) aus den Reihen des Vorstandes, ernennt den Geschäftsführer und befindet über Statutenänderungen sowie die Festlegung der Richtlinien für die Verbandspolitik. Die

Mitgliederverbände bestimmen einen ihrer Delegierten als Sprecher, der dann auch das Stimmrecht ausübt. Anlässlich dieser Versammlungen wird auch eingehend über fachliche Fragen orientiert, die für die Pharma-Industrie von Bedeutung sind. Der Vorstand besteht aus höchstens 12 Mitgliedern, welche sich mit den anstehenden Verbandsgeschäften befassen. Er kann nach Bedarf Beratergruppen ernennen, von denen momentan folgende bestehen:

- Arbeitsgruppe «Internationale Organisationen»: Sie setzt sich mit den Kritiken an der Pharma-Industrie auseinander, die vor allem seitens der UNO-Organisationen laut werden.
- Arbeitsgruppe «Registrierung von Arzneimitteln»: Sie befasst sich mit den Entwicklungen auf dem Gebiete der Registrierung von Arzneimitteln und im

speziellen mit diesbezüglichen Anstrengungen von zwischenstaatlichen Organen wie z. B. die Weltgesundheitsorganisation (WHO).

- Arbeitsgruppe «Good Manufacturing Practices» (Gute Herstellungspraktiken): Ihre Aufgabe besteht in der Bearbeitung von Fragen wie Qualitätskontrolle bei Pharmazeutika und die Revision der WHO-Richtlinien für die Arzneimittelherstellung.
- Arbeitsgruppe «Produkte aus menschlichem Blut und verwandte Substanzen»: Die Aktivitäten dieser Gruppe sind auf das Zustandekommen eines konstruktiven Dialogs zwischen verschiedenen Organisationen wie WHO, Europarat, Blutspendezentren, usw. ausgerichtet.
- Arbeitsgruppe «Diagnostisches Material und medizinische Geräte»: Die Festsetzung der Richtlinien für diese jüngste Gruppe ist noch im Gang.

Das Sekretariat steht unter der Leitung eines Geschäftsführers, der von der Mitgliederversammlung ernannt wird. Im Januar 1979 löste Herr S. M. Peretz Herrn Dr. J. Egli, Direktor der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, in dieser Funktion ab; ihm steht ein kleiner Mitarbeiterstab zur Verfügung.

Beziehungen zu anderen Organisationen

Seit 1971 bestehen offizielle Verbindungen zur Weltgesundheitsorganisation; 1976 erhielt die IFPMA Beobachterstatus in der Weltorganisation für geistiges Eigentum (WIPO) und 1977 Beraterstatus bei der UNO-Organisation für industrielle Entwicklung (UNIDO) sowie bei der UNO-Konferenz für Handel und Entwicklung (UNCTAD). Diese Kontakte zielen auf den Aufbau eines konstruktiven Dialogs über gegenseitige Interessensgebiete ab und gewährleisten eine möglichst weitgehende Zusammenarbeit sowie die Vertretung und Bekanntmachung der Haltung der Industrie. IC

Die wichtigsten europäischen Agrarchemieproduzenten

Berücksichtigt man nur die im Sektor Agrarchemie weltweit erzielten Umsätze der 14 grössten europäischen Unternehmungen im Sektor Agrarchemie, so erreichten diese 1977 zusammen rund 11,6 Mrd. Fr. (Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Dünger und Saatgut). Von den in der Untersuchung eingeschlossenen Firmen erreichten 1977 in der Sparte Agrarchemie nur 3 Firmen Umsätze, die 1 Mrd. Fr. überstiegen: Die Liste wird angeführt von der deutschen Chemiefirma Bayer (3,2 Mrd. Fr.); es folgen die Schweizer Unternehmung Ciba-Geigy (2,5 Mrd. Fr.) sowie die britische Firma Shell (1,7 Mrd. Fr.), die zusammen knapp zwei Drittel der gesamten Umsatzleistung erbrachten. Neben Ciba-Geigy findet man noch

Firma	Land	Umsatz 1977 (nur Agrarchemie) in Mio. Fr. gerundet
Bayer	BRD	3247
Ciba-Geigy	CH	2469 ¹
Shell	NL-GB	1657
ICI	GB	830
BASF	BRD	740
Rhône-Poulenc	F	677
Hoechst	BRD	596
Schering	BRD	345
Sandoz	CH	250 ²
Fisons	GB	237
Philips-Duphar	NL	192
E. Merck	BRD	109
Boehringer		
Ingelheim	BRD	109
Lonza	CH	103

¹ Inkl. Geschäftszweig Saatgut (241 Mio. Fr.)

² Exkl. Umsätze des Departements Saatgut (464 Mio. Fr.)

zwei schweizerische Unternehmen in der 14er Liste, nämlich die Firmen Sandoz mit 250 Mio. Fr. Umsatz im Bereiche Agrarchemie und Lonza mit 103 Mio. Fr. Rechnet man aber zu den Sandoz-Umsatzzahlen im Bereiche Agrarchemie die Umsätze des Departementes Saatgut hinzu – wie bei Ciba-Geigy –, so erreichen die vergleichbaren Sandoz-Umsätze 714 Mio. Fr. Neben diesen drei Schweizer Firmen findet man sechs deutsche Unternehmungen in der Untersuchung. Zusammen bestreiten diese 45% des von europäischen Chemiefirmen in diesem Sektor erzielten Gesamtumsatzes, was einen Hinweis auf das Gewicht und die Konkurrentenstellung der Agrarchemie im Rahmen der chemischen Industrie unseres Nachbarlandes gibt. IC

Die BASF-Gruppe in der Schweiz

Die Geschäftsverbindungen der BASF zur Schweiz sind mit mehr als 100 Jahren fast so alt wie die BASF selbst.

Nach der Übernahme des Datentechnik-Geschäfts durch die BASF (Schweiz) AG von der Basler Druck- und Verlagsanstalt Ende 1978 sowie des Farbstoff- und Hilfsmittel-Geschäfts von der Chemicolor AG ab 1.1.79 verkauft die BASF (Schweiz) AG in Wädenswil nahezu die gesamte Produktpalette der BASF AG. Die Firma beschäftigt zur Zeit rund 140 Mitarbeiter. Schwerpunkte dieses Verkaufsortiments liegen bei Kunststoffen, Farbstoffen, Hilfsmitteln einschliesslich Pigmente Siegle, Chemikalien und Audio/Video-Produkte sowie Magnettechnik.

Unter den Tochter- beziehungsweise Beteiligungsgesellschaften der BASF Aktiengesellschaft ist die BASF Farben + Fasern

AG zu erwähnen. Der zu ihr gehörende Herbolbereich verfügt in Baar/Zug über ein Zweigwerk. Die Pharmatochter Knoll hat ebenfalls ein eigenes Werk in der Schweiz und vertreibt auch die Produkte der Normark-Werke.

Sonstige wichtige Tochter- beziehungsweise Beteiligungsgesellschaften der BASF Aktiengesellschaft, wie die BASF Wyandotte Corporation, die Wintershall AG und die Elastogran-Gruppe, vertreiben ihre Produkte hauptsächlich über eine Reihe entsprechender Schweizer Handelsfirmen. Der Gesamtumsatz der BASF-Gruppe in der Schweiz betrug in 1978 rund 288 Mio SFr.

Agfa-Gevaert: Mehr Umsatz, weniger Gewinn

Die Tochter von «Vater Bayer» und «Mutter Gevaert», wie der neue Vorstandsvorsitzende der deutsch-holländischen Doppel-firma, Minher André Leysen (Stellvertreter: Günter Fischer, beide ab 1. April 1979) sich in der Bilanzpressekonferenz ausdrückte, schloss das verflossene Geschäftsjahr gut, aber nicht zufriedenstellend ab. Er verkündete zudem, dass das Ergebnis in Zukunft in den Geschäftsberichten der «Eltern», die 50:50 beteiligt sind, integriert und kein eigener Bericht mehr erscheinen werde.

Der Vorstand registrierte einen im Durchschnitt schwachen industriellen Aufschwung, vor allem in Europa. Die Wachstumsschwäche beeinflusste auch die Entwicklung wichtiger Fotomärkte und damit den Geschäftsverlauf der Agfa-Gevaert-Gruppe. Der sich verschärfende Verdrängungswettbewerb führte in Teilbereichen zu hartem Kampf um Marktanteile, weitgehend über den Preis ausgetragen. Die Agfa-spezifische Bezeichnung «Umsatz an Dritte» stieg nur um 108,6 Mio. DM auf 3434,2 (1977: 3325,6) Mio. DM an. Den um 27,5 Mio. auf 437,3 Mio. DM erhöhten Grundkapital stand ein um 33,4 Mio. auf 698,3 Mio. DM angewachsenes Eigenkapital gegenüber. Die Investitionen in Sachanlagen erhöhten sich mit 57,2 auf 213,4 Mio. DM, die grossteils von den 206,2 Mio. DM betragenden Abschreibungen gedeckt wurden. Die Forschungsausgaben wurden von 222,3 auf 244,6 Mio. DM aufgestockt, was auf eine zunehmende Innovationstätigkeit schliessen lässt. Wenn man die um 25 Mio. DM angestiegenen Personalkosten und die gegenüber dem Vorjahr um fast 60 Mio. DM geringere Steuerlast gegeneinander aufrechnet und dies Ergebnis mit dem drastisch vermindernden Reingewinn von 20,4 Mio. DM – 1977 waren es 57,1 Mio. DM – konfrontiert, so scheint die von allen Regierungen amtlich hochgepriesene Konjunkturbelebung des Jahres 1978 zumindest für die Fotobranche keine besonders positive Umsatzentwicklung für das laufende Jahr zu signalisieren. D. de St.

Forschung, Wissenschaft

Über die Entdeckung der Kernspaltung. Ein historischer Rückblick *

W. Seelmann-Eggebert **

Kernforschungszentrum Karlsruhe, BRD

Im Mittelpunkt des Rückblicks steht mein Doktorvater, der Nobelpreisträger *Otto Hahn*, der vor 40 Jahren, im 60. Lebensjahr stehend, die Kernspaltung entdeckte.

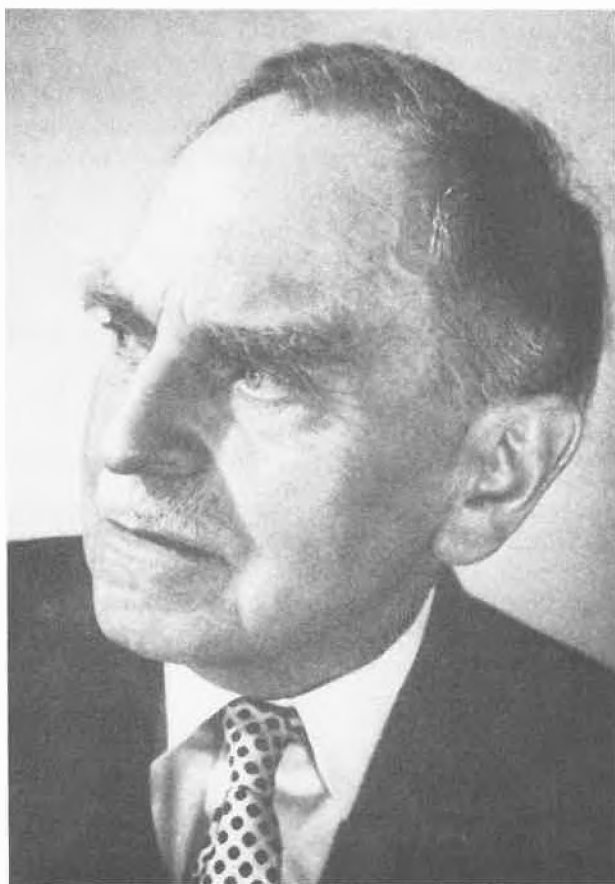


Abb. 1: Otto Hahn

Die Spaltung schwerer Kerne ist nach wie vor die Basis der «Radiochemie» und der etwas umfassender definierten «Nuklearchemie». Kurz vor der Jahrhundertwende entstand dieser Zweig der Wissenschaft und entwickelte sich sogleich zur Frontzone naturwissen-

schaftlicher Erkenntnisse. In den ersten 40 Jahren wurden die natürlich radioaktiven Stoffe untersucht, Radium, Polonium, Radon, Actinium, Protactinium und Francium aufgefunden, der Aufbau der Elemente geklärt und die Kernisomerie entdeckt. Die Entdeckung der Kernspaltung leitete die zweite Periode ein. Künstliche Radioaktivität und künstliche Kernumwandlungen, die Entdeckung der Transuranelemente, des Technetiums, Promethiums und Astats sowie die technische Nutzung der Kernenergie sind ihre Merkmale. Ein Schwerpunkt der dritten Periode wird die Beseitigung bzw. sichere Verwahrung der Spaltprodukte, Transurane und Aktivierungsprodukte sein; ein weiterer vielleicht der Brennstoffkreislauf von Fusionsreaktoren.

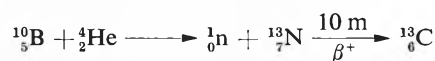
Vorgeschichte der Entdeckung der Kernspaltung

1933 begann *Fermi*, Italien, mit den kurz vorher von *Chadwick* in England entdeckten Neutronen, Elemente zu bestrahlen und durch den (n, γ)-Prozess Radioisotope zu erzeugen.

Chadwick 1932, Entdeckung des Neutrons



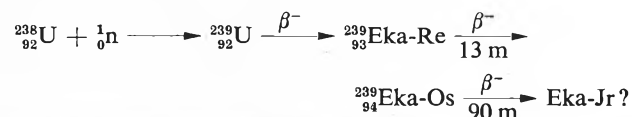
J. Curie, F. Joliot 1934, Entdeckung der künstlichen Radioaktivität



Fermi 1935, Erzeugung von Radionukliden durch Neutronen

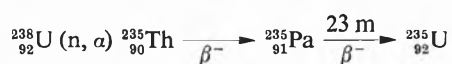
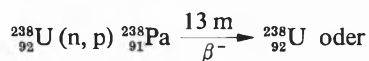


Bei Bestrahlung von Uran beobachtete er, dass sich mehrere Radionuklide bildeten. *Fermi* nahm an, dass sich künstliche Uranisotope in Tochter- und Enkelnuklide umwandeln, die Isotope von Elementen jenseits des Urans sein mussten, da alle im Uran erzeugten Radionuklide Beta-Strahler waren, was bedeutet, dass als Tochternuklid Kerne entstehen, die isotop mit dem nächst höheren Element sind.



* Nach einem Vortrag, gehalten am 30. Mai 1979 vor der Berner Chemischen Gesellschaft. Z.T. wurden zum besseren Verständnis Vereinfachungen vorgenommen und die heutige Nomenklatur verwendet.

** Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert, Universität Karlsruhe, Kernforschungszentrum, Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe



Als Physiker konnte Fermi diese Aktivitäten chemisch nicht eingruppiert. Mit Sicherheit war die chemische Zuordnung eine sehr schwierige Aufgabe, da die künstlich erzeugten Radionuklide im Verhältnis zu den natürlichen Zerfallsprodukten des Urans äusserst schwach aktiv waren. Beschleuniger als Neutronenquellen standen damals noch nicht zur Verfügung.

Auf Anregung von *Lise Meitner* begannen nun 1934 Hahn und Meitner gemeinsam – bald wurde auch *Fritz Strassmann* zugezogen – mit dem Versuch, die Fermischen Aktivitäten zu identifizieren.



Abb. 2: O. Hahn, L. Meitner und F. Strassmann

Damals, Mitte der 30iger Jahre, als *Hitler* gerade die Macht ergriffen hatte, gab es vieles noch nicht, was heute ein wesentlicher Bestandteil unseres Lebens ist.

Es gab weder Fernsehen noch Computer – weder Atombomben noch Kernkraftwerksgegner.

Man heizte noch mit Koks und machte Benzin aus Kohle und Wasser.

Nylon war noch nicht erfunden und Jeans nur in Amerika zu haben.

Der Mond war noch nicht betreten, selbst der Mount Everest noch unbestiegen und Penicillin noch nicht entdeckt.

Zur Wiederherstellung der Gesundheit reiste die Prominenz in Radiumbäder, wie Bad Gastein; für den Normalverbraucher gab es Radiumwässer und die radioaktive Zahnpasta «Doramad».

Kohlenstoff-14, Ionenaustauscher und Gaschromatografie waren unbekannt und die meisten unserer heutigen Analysen- und Laborgeräte noch nicht zu haben.

Chemische Elemente trennte und analysierte man durch Fällungen und hielt Transuranelemente für Homologe der Elemente Rhenium, Osmium, Iridium und Platin.

Von Actinoiden wusste man noch nichts.

Wie sah es im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin aus, als ich dort 1938 mit meiner Doktorarbeit begann?

An den Türen der Gemeinschaftsräume, Toiletten und Korridore hing Toilettenpapier; daneben standen Papierkörbe. Man sollte beim Anfassen der Türklinken Papier benutzen, um die Ausbreitung einer radioaktiven Kontamination zu verhindern. Der Aktivitätsunterschied zwischen natürlichen und künstlichen Kernarten betrug damals etwa vier bis fünf Grössenordnungen.

Aus demselben Grunde gab es im Tee- und Kolloquiumsraum und der Bibliothek helle und dunkle Stühle. Die gelben Stühle waren schon damals den Kontaminierten vorbehalten.

Ein Strahlenmonitor war im Institut nicht vorhanden, da es noch keine gab.

Hahn, Meitner und Strassmann hatten ein Labor mit Abzügen von etwa 40 m² Fläche, einen kleinen Raum für die Bestrahlungen und einen etwa 20 m² grossen Messraum, in dem als Wahlspruch das «Gebet des Forschers» von *Sinclair Lewis* hing.

«Gott schenke mir klaren Blick und Freiheit ohne Hast, Gott schenke mir stillen, unerbittlichen Hass gegen allen falschen Schein, gegen Anmassung und gegen nachlässige und halbfertige Arbeit.

Gott schenke mir Ruhelosigkeit, dass ich weder Schlaf noch Lob empfangen mag, bis die Resultate meiner Beobachtungen sich mit den Resultaten meiner Berechnungen decken oder bis ich mit heiligem Feuer dem Fehler zuleibe gegangen bin und ihn bezwungen habe.

Gott schenke mir die Kraft, selbst Gott nicht blind zu vertrauen!»

Besser als durch dieses selbst gewählte Motto lässt sich das Wesen von Hahns Forschernatur kaum beschreiben. Hahn war Frankfurter von Geburt, dem liberalen deutschen Bildungsbürgertum entstammend, sportlich und naturliebend, menschlich aufgeschlossen, jedoch stets eine gewisse Distanz wahrend, bescheiden und als Wissenschaftler ehrgeizig.

Arbeitsmethodik und Tätigkeit im Labor

Was tat man nun damals, wenn man die Absicht hatte, Transurane zu synthetisieren und zu identifizieren?

Zunächst musste Urangelb (Natriumuranat), das billige Abfallprodukt der Radiumgewinnung, gereinigt werden. Hierzu wurde es in Chargen von einigen hundert Gramm in Salzsäure aufgelöst, mit Ammoniak neutralisiert und das Uran mit einem Überschuss von Ammonkarbonat als Karbonatkomplex wieder in Lösung gebracht. Hierbei bleibt die Hauptmenge der Verunreinigungen auf dem Filter. Im uranhaltigen Filtrat wurde das Karbonat zerstört, das Uran als Ammondiuranat gefällt, durch Dekantieren gewaschen, abfiltriert und bei 70° getrocknet. Das gelbe Pulver wurde nun in Papiertüten abgefüllt (Plastikfolien gab es noch nicht).

Neutronenquelle

Tüten mit 30 bis 150 Gramm Diuranat wurden zur Bestrahlung auf die Neutronenquelle gelegt. Meist wurde «verstärkt» bestrahlt, was bedeutete, dass die Neutronenquelle von Paraffinstücken umgeben war. Nach heutiger Rechnung hat der thermische Fluss etwa 4000 Neutronen pro Quadratzentimeter und Sekunde betragen.

Die (α, n)-Neutronenquelle bestand aus fünf zugeschraubten Metallröhrchen von etwa 6 cm Länge. Jedes dieser Röhrchen enthielt ein zugeschmolzenes Glasrohr mit etwa 100 Milligramm Radiumsulfat, das mit Beryllimpulver vermischt war. Wöchentlich einmal wurde ein sechstes Röhrchen mit anfangs etwa 400 Millicurie Radon ausgewechselt, dessen Wände ebenfalls mit Beryllium belegt waren.

Das Radon musste deshalb jede Woche aus einer Radiumbromidlösung abgetrennt werden, da es nur drei Tage Halbwertszeit besitzt. Während des Abtrennvorganges im Radiumhaus mussten in dem etwa 60 m entfernten, durch Hof und Garten getrennten Hahnschen Laboratorium, die Wasserhähne aufgedreht werden, um zu verhindern, dass Radon aus dem Radiumhaus durch die Abwasserleitungen und Syphone in die Laboratorien gelangte. Lief kein Wasser, kontaminierten die Zerfallsprodukte des Radons die negativ geladenen Geiger-Müller-Zählrohre derartig, dass Messungen unmöglich waren. Das Wort «Kontamination» war allerdings noch nicht in Gebrauch.

Der das Radon Abtrennende durfte hinterher das Institut nicht wieder betreten, um es nicht zu verseuchen. Erst am nächsten Morgen durfte er, frisch gebadet und umgezogen, wiederkommen, denn die Radontöchter sind kurzlebig.

Die Neutronenquelle war durch eine 5 cm dicke Bleiwand, etwa 50×20 cm gross, «abgeschirmt». Sie war 17 m vom Hahnschen Messraum entfernt, um die Nullrate der mit 3 cm Blei abgeschirmten Geiger-Müller-Zähler nicht zu erhöhen. Heute würde der Strahlenschutz nach Feststellung der Dosisleistung den Bestrahlungsraum und das Radiumhaus sperren und das Betreten verbieten. Damals aber gab es weder Dosisleistungsmesser noch Strahlenschutzbeauftragte.

Chemische Aufarbeitung des bestrahlten Urans

Nach der Bestrahlung wurde das Diuranat in ein Becherglas geschüttet und in Salzsäure aufgelöst. Nach Zugabe von 10 Milligramm Kupferionen als Träger für die hypothetischen Transuranelemente Eka-Rhenium, Osmium, Iridium und Platin, wurde Kupfersulfid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus einem Kippschen Apparat gefällt. Hierbei gehen das Uran und seine natürlichen Zerfallsprodukte als Isotope des Thoriums und Protactiniums ins Filtrat.

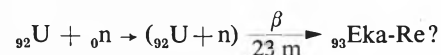
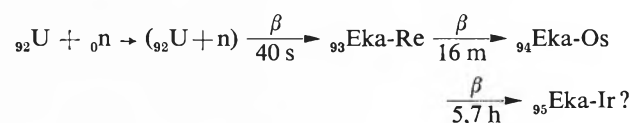
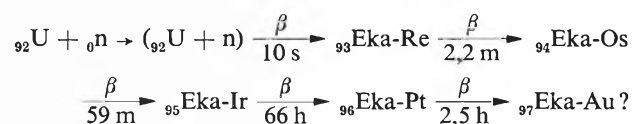
Das Kupfersulfid wurde sodann mit dem Membranfilter in ein Becherglas gegeben und in Salzsäure durch

Zugabe einiger Tropfen Brom aufgelöst. Man gab dann Ionen der Platinelemente Osmium, Iridium, Platin und des Rheniums hinzu, trennte diese Elemente dann voneinander und damit, wie Hahn, Meitner und Strassmann annahmen, die Transuranelemente. Zum Beispiel wurde das Rhenium als Nitronperrhenat gefällt; wie wir heute wissen, werden Spalttechnetium, aber auch andere Spaltelemente, wie Tellur und Molybdän, mitgefällt.

Ein anderes Beispiel: Platin wurde als Platinammoniumchlorid, einer sehr spezifischen Fällung für Platin, abgeschieden. Hierbei geht zwar kein Kation der Spaltelemente in den Niederschlag, doch wird statt des Chlors Spaltjodid in den Kristallisomorph miteingebaut. Hahn, Meitner und Strassmann hielten daher das aus dem H_2S -Niederschlag nachgewachsene Jod-132 für ein Eka-Platin, da es mit dem für Platin spezifischen Niederschlag ausfiel und somit für eine Iridium-Tochter. Die Analyse des Aktivitätsabfalls dieser elementspezifischen Fällungen ergab dann die Halbwertszeiten der «Transurane». Man sprach vom Zweieinhalbstunden- oder vom Dreitagekörper oder auch von der Dreitage-Aktivität (Jod-132; Tellur/Jod-132 + Molybdän/Technetium-99).

Die Aktivität dieser «Körper» war sehr gering, bei Bestrahlungsende ergaben sich höchstens wenige hundert Zählrohrimpulse pro Minute.

Allerdings konnten mehr als 700 Impulse pro Minute wegen der langen Auflöszeit des mechanischen Zählwerks sowieso nicht registriert werden.



Die chemische Zuordnung dieser Radionuklide als Homologe des Rheniums und der Platinelemente war – wie wir heute wissen – nicht richtig.

Suche nach Alpha-Strahlen der «Transurane»

Schon damals nahm man an, dass Transurane durch Emission von Alphastrahlen zerfallen müssten. Deshalb erhielt G. v. Droste die hypothetischen Transuranpräparate, um festzustellen, ob sie Alphastrahlen emittierten. v. Droste fand keine und hat auch keine finden können, denn die ihm übergebenen Präparate enthielten keine Transurane.

Die unterste Zerfallsreihe ist auch heute noch richtig; nur, dass wir heute statt Eka-Re Np setzen, das in Pu übergeht.

Ein Uran-239-Präparat hat v. Droste leider nie zur Untersuchung auf Alphastrahlen bekommen, sonst würden Neptunium und Plutonium vielleicht anders heissen und die Entdecker wären Hahn, v. Droste, Meitner und Strassmann und nicht *McMillan* und *Abelson* bzw. *Starke* gewesen.

Die Isobarenreihe 239

Hahn, Meitner und Strassmann interessierten sich nicht sehr für das 23-Minuten-Uran, da sie seine Tochter für sehr langlebig hielten und glaubten, bereits andere, leichter zugängliche Isotope des Eka-Re entdeckt zu haben. Obwohl U-239 die stärkste Einzelaktivität ist, haben Hahn, Meitner und Strassmann seine Tochter nicht beobachten können, da die Wände ihrer Zählrohre etwa so dick waren wie die Reichweite der Betastrahlen des Tochternuklids, des Np-239.

Die Entdeckung des Np ist im Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin erst später *K. Starke* gelungen; seine Arbeit war zur selben Zeit abgeschlossen, wie die der Entdecker und Namensgeber *McMillan* und *Abelson* in den USA. Starkes Arbeit wurde jedoch aus kriegsbedingter Geheimhaltung erst später veröffentlicht.

Physikalische Messgeräte

Die Nachweisgeräte im Institut waren damals «modern», nämlich Geiger-Müller-Zählrohre, um vieles empfindlicher als die bis dahin üblichen Elektroskope. Die Zählrohre wurden selbst gebaut, aus Aluminiumrohr, Hartgummikappen, Klaviersaitendraht, Glasröhrchen, Picein und mit viel Geduld. Sie wurden, wenn sie kein Plateau zeigten oder ihren Geist aufgegeben hatten, wieder in ihre Bestandteile zerlegt, das Aluminiumrohr poliert, das Picein der Hartgummikappen abgekratzt und die Kappen dann mit Benzol gereinigt, um wieder für ein neues Zählrohr verwendet zu werden.

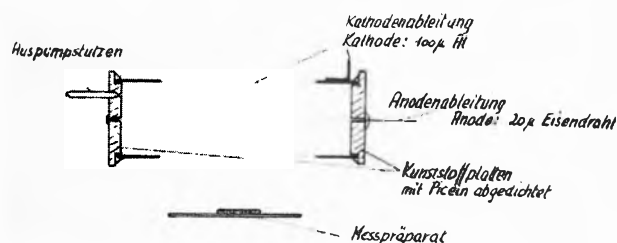


Abb. 3: Geiger-Müller-Zählrohre aus dem Jahr 1938.

Nach Entdeckung der Spaltung machte mir die weitere, wenig aussichtsreiche Untersuchung der chemischen Eigenschaften des gerade von Madame *Perey* entdeckten Franciums, einer Tochter des Actiniums mit 22 Minuten Halbwertszeit, keinen Spass mehr und ich bat Prof. Hahn, auch «künstlich aktiv» arbeiten zu dürfen.

Hier etwa seine Antwort:

«Na, denn suchen Sie sich mal einen Kistendeckel und bauen sich einen Verstärker, Blech gibt Ihnen *Gille*, *Philipp* soll Ihnen Röhren geben, *Frl. Müller* Anodenbatterien und wenn Sie mit dem Widerstand soweit sind, bekommen Sie von mir die Kapazität».

Damals wurden selbst die 100 Megaohmwiderstände zur Ankopplung des Zählrohrs an das Gitter der ersten Röhre noch selbst gemacht.

Man blies sich aus Glasrohr ein T-Stück, schmolz an beiden Enden einen Draht ein, füllte das T-Rohr mit Toluol und ging zu Hahn und meldete: «Es ist soweit». Man bekam dann die geeichte elektrische Kapazität, um mit Stoppuhr und einem Elektroskop den zeitlichen Ladungsabfall über den T-Rohr-Widerstand zu messen. War der Widerstand noch zu gross, gab man ein paar Tröpfchen Alkohol zu, bis der Wert von etwa 100 Megohm erreicht war. Das T-Rohr wurde dann zugschmolzen und in Paraffin eingegossen.

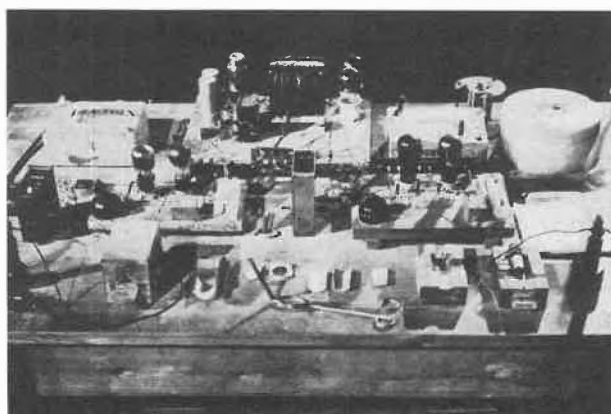


Abb. 4: Messplatz im Deutschen Museum in München.

Milliampèremeter und Zählwerke kaufte Hahn kilogrammweise als Altmaterial von der Reichspost, Spannungsstabilisatoren waren zwei hintereinander geschaltete Glimmlampen. Als Gittervorspannung der Röhre diente eine Anodenbatterie und die Zählrohrhochspannung wurde von zehn in Serie geschalteten 150 Volt Anodenbatterien geliefert.

Hahn achtete darauf, dass diese mit Paraffin eingepinselt wurden und auch darauf, dass die Verbindungen zwischen ihnen bei Nichtgebrauch unterbrochen wurden, damit sie länger hielten.

Forschungsergebnisse von Curie-Savic, Paris 1938

Im Frühjahr 1938 beobachteten *Irène Curie* und *Savic* im Radiuminstitut in Paris, dass nach einer Neutronenbestrahlung von Uran eine künstliche 3,5-Stunden-Beta-Aktivität (Y-92) nicht mit Schwefelwasserstoff ausfiel, sondern ins Filtrat ging. Sie stellten fest, dass dieser «Körper» sich chemisch wie eine Seltene Erde verhielt. Sie schrieben diesen «Körper» einem «chemisch andersartigen Transuran» zu, weil es nicht wie die Hahnschen mit H_2S fällbar war.

Schon 1935 hatte es in Berlin Hinweise gegeben, dass sich Ra-Isotope bildeten; dies ist jedoch nicht weiterverfolgt worden, da v. Droste und Jaeckel keine Alphastrahlen der hypothetischen Bildungsprozesse, (n,α) -Prozesse, hatten finden können.

Die «Ra-Isotope» bei der Bestrahlung von Uran mit Neutronen

Hahn, Meitner und Strassmann untersuchten nun im Frühjahr 1938 gleichfalls das H_2S -Filtrat und fanden Erdalkali-Aktivitäten, deren Betatöchter Erdcharakter hatten. Sie mussten annehmen, dass «Uran» nach dem Neutroneneinfang offensichtlich nacheinander zwei Alphateilchen emittieren konnte, so dass Radiumisotope entstanden. v. Droste erhielt daher erneut den Auftrag, mit seinem Alphaspektrometer nach den Alphastrahlen der hypothetischen Reaktionen während der Neutronenbestrahlung zu suchen. Er fand wieder keine, denn mit thermischen Neutronen sind keine (n,α) -Reaktionen möglich. Andere Institute glaubten allerdings, Alphastrahlen nachgewiesen zu haben. Heute wissen wir, dass es irrtümliche Interpretationen der Messergebnisse gewesen sein müssen. Hätte es 1937 im Institut einen Kathodenstrahloszillografen gegeben, hätte v. Droste die hohen Energiepeaks der Spaltfragmente beobachten müssen, wie es später dann, nach Entdeckung der Spaltung, Meitner und Frisch getan haben. Das Kaiser-Wilhelm-Institut war damals zu arm, um sich einen Oszillografen leisten zu können. Hätte es einen gegeben, so wäre die Spaltung wahrscheinlich schon früher von Meitner und v. Droste und nicht von Hahn und Strassmann entdeckt worden. Diese weniger bekannten Tatsachen werden nur zur Schilderung der damaligen Situation erwähnt, nicht mit der Absicht, geschichtliche Tatsachen anders darstellen oder gar werten zu wollen.

Frau Prof. Meitners Emigration

Inzwischen war Österreich in das Deutsche Reich eingegliedert worden. Hierdurch wurde Lise Meitner von einer Ausländerin zu einer Grossdeutschen Jüdin und durfte als solche nicht im Institut weiterarbeiten. Ohne Visa, trotz offiziellen Ausreiseverbots des Reichskultusministers, gelangte sie über die Niederlande nach Skandinavien mit Hilfe Hahns, *Scherrers* (Zürich), *Kosters* und *de Haas* (Holland), *Bohrs* (Kopenhagen) und *Siegbahns* (Stockholm).

Erst nach ihrem Weggang wurde ich Augenzeuge des Institutsgeschehens, denn im Herbst 1938 hatte mich Hahn als Doktorand, 23 Jahre alt, angenommen.

Als Doktorand zahlte ich jedes Semester eine Materialkostenpauschale in Höhe von RM 120,- an das Institut. Ein Industriestipendium erhielt ich erst ein Jahr nach der Promotion. Es betrug zunächst RM 150,-, später 300,- im Monat.

Gruppierung im Institut

Zur Zeit meines Eintritts gab es Gruppierungen im Institut, die ausschliesslich durch die Einstellung zu den Nationalsozialisten bedingt waren. Ein Viertel war Gegner, ein Viertel Überzeugte, die anderen Mitläufer. Die «Gefährlichen», d.h. die potentiellen Denunzianten, waren eher in der grossen Gruppe der Mitläufer und weniger bei den Überzeugten zu finden, die sich persönlich meist anständig benommen haben.

Gegen Kriegsende wurde es für Hahn und andere Gegner des dritten Reiches recht gefährlich. Anzeigen eines Institutsangehörigen hatten Untersuchungen durch die Gestapo zur Folge, führten allerdings zu keinen sichtbaren Konsequenzen. Von den 36 Punkten der Anzeige waren über die Hälfte offensichtlich und beweisbar falsche Anschuldigungen, so dass die Glaubwürdigkeit des Anzeigers widerlegt werden konnte. Wir waren nochmals davongekommen. Eine weitere Untersuchung auf Grund einer neuen Denunzierung, wiederum durch einen Angehörigen der Werkstatt, wurde gegenstandslos, weil die Gestapo sich selbst vor den anrückenden Alliierten absetzte.



Abb. 5: Kaiser-Wilhelm-Institut Berlin-Dahlem bei seiner Eröffnung 1912.

Hahn war von Anfang an ein Gegner der Nationalsozialisten. Er achtete bei Neuaufnahmen auf die politische Einstellung, wie seine Antwort auf meine spätere Frage zeigt: «Warum er mich denn als Doktorand angenommen habe». Seine Antwort: «Von allen Bewerbern haben Sie als Einziger nicht mit Heil Hitler begrüsst».

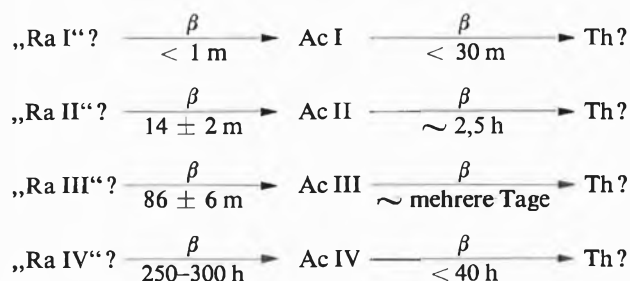
Natürlich musste auch Hahn die Gesetze erfüllen. So musste er bei der Promotion ein halbstündiges Examen über die Kenntnisse in nationalsozialistischer Geschichte abnehmen. Er examinierte mich hierbei 1940 über den 30. Juni 1934, das Konkordat, den Staatsstreich nach Hindenburgs Tod, alles Ereignisse, über die im Dritten Reich nicht mehr gern gesprochen wurde. Er schloss mit der Frage, «was passierte am 9. 11. 1918» (Revolutionsbeginn), «was am 9. 11. 1923» (Marsch zur Feldherrnhalle, Blutopfer der Nazis, erschossen durch die bayerische Polizei), darauf kam die Frage: «Und was war am 9. 11. 1912?»

Meine Antwort: «Weiss ich nicht; vielleicht die Einweihung des Instituts?» Darauf er lachend: «Nicht schlecht, stimmt aber nicht, das war früher; am 9.11.1912 habe ich mich verlobt!» Er entliess mich mit der Bemerkung: «Na, das war ja ganz ordentlich». Im Kriege gab es manchmal, wenn Versuche liefen und er deshalb nicht nach Hause gehen konnte, ein Klopfen an meinem Messraum. Hahn guckte herein und sagte: «Kommen Sie doch mal mit zu mir ins Zimmer». Ich sass dann im Vorzimmer als Wache, damit er den «Wochenbericht zur Lage» des Freiherrn von Salis im Schweizer Rundfunk ungestört hören konnte. Ich glaube, es war «donnerstags».

Damals stand schon auf das Abhören von Auslands-sendern offiziell die Todesstrafe!

Radiumreihen und schnelle Trennungen

Nach Frau Meitners Emigration untersuchten Hahn und Strassmann die Erdalkalikörper genauer. Sie veröffentlichten vier isobare Radiumreihen. Man erkennt, dass sie ihr Erdalkalipräparat innerhalb von etwa 2 Minuten nach dem Ende der Bestrahlung abgetrennt haben mussten, denn sie hatten das Nachwachsen einer 30-Minuten-Tochter beobachtet.



Wie machten sie dies so schnell?

Man nimmt die Urantüte von der Neutronenquelle und drückt eine Stoppuhr. Löst in gekühlter konzentrierter Salzsäure das Uranat auf, gibt ein paar Tropfen Bariumnitratlösung hinzu, worauf Bariumchlorid auskristallisiert, das über ein Membranfilter abgesaugt und mit Äther nachgewaschen wird. Man klebt das Filter in das Messschiffchen, rennt zum Zähler und liest alle 10 Sekunden ab. Hat man wieder Atem geschöpft, ist der Versuch bereits beendet und mit etwas Glück hatte man ein neues Radionuklid entdeckt.

Zwölf Jahre später habe ich z.B. mit meinen Mitarbeitern in Buenos Aires einmal an einem Tag, selbstverständlich nach tagelangen Vorbereitungen, drei neue, kurzlebige Spaltprodukte entdeckt (Ru-106, Rh-106 und Tc-102). Hahn und Strassmann gelang es später, das Spaltjodid-137 mit einer Halbwertszeit von 24 Sekunden aufzufinden. Sie hatten also für die Wege, das Lösen, Destillieren des Jods, Reduzieren in Bisulfatlösung, Fällung als Silberjodid in Salpetersäure, Abfiltrieren, Montieren, wenig mehr als eine Minute

gebraucht. An der Suche nach «kurzlebigen» hatte Hahn einen ganz besonderen Spass und einen im wahrsten Sinne sportlichen Ehrgeiz.

Hahn strahlte, wenn ich zum Beispiel vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, wo es 1942 einen Beschleuniger gab, mit dem Fahrrad angerast kam, es in den Buchsbaumbusch am Eingang warf, Hahn mir die Türen aufhielt und zusah, wie mein Kollege Born dann die während des Fahrradtransportes aus den Spalthalogenen nachgewachsenen Krypton- und Xenonisotope in die Messkammer brachte.

Versuche zur Identifizierung der Erdalkaliaktivitäten

Die Existenz des Radiums IV (Ba/La-140) war nur durch den Anstieg der Tochter nachgewiesen, da seine eigene Beta-Strahlung relativ weich ist, so dass die Selbstabsorption in den dicken Bariumniederschlägen Hahns sehr stark war. Hahn und Strassmann wollten daher die Bariumträgermenge im Radium-IV-Messpräparat abreichern, um die Beta-Strahlung des Radiums IV günstiger messen zu können, denn Hahn kannte die Anreicherung von Radium gegen Barium sehr gut, denn schon bei der Entdeckung des Mesothors, hatte er Radium gegen Barium angereichert. Ihr Radium-IV-Präparat wurde also wieder aufgelöst und fraktioniert kristallisiert. Ein Erfolg blieb jedoch aus, denn die spezifische Aktivität ihrer Fraktion änderte sich nicht.

Hahn und Strassmann waren zunächst der Meinung, dass der Versuch missglückt sei. Sie kristallisierten deshalb zur Probe Barium in Gegenwart des natürlichen Radiumisotops Thor X (Ra-224). Die Fraktionen verhielten sich normal, d.h. so, wie sie es von früher her kannten. Nun vermischten sie eine etwa gleichstarke Radiumaktivität mit ihrem 12-Tage-Barium aus Uran und stellten fest, dass bei der fraktionierten Kristallisation der 12-Tage-Körper vom Radiumisotop Thor X zu trennen war.

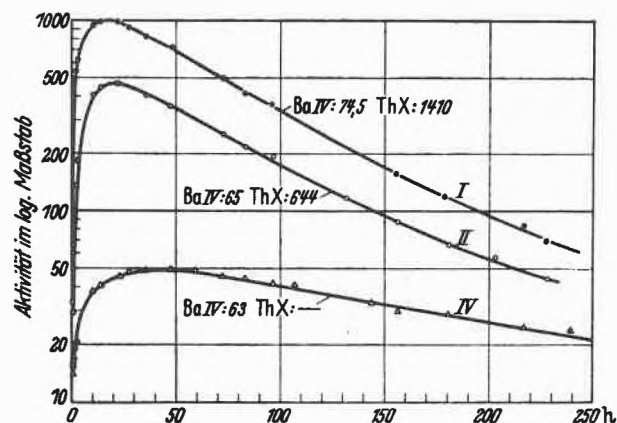


Abb. 6: Ba/Thx-Trennung. Das Bild zeigt die Originalkurven der An- bzw. Abreicherung der Barium- und Radiumisotope.

Um noch sicherer zu gehen, überführten Hahn und Strassmann in einem weiteren Versuch, nur $\frac{2}{3}$ eines

12-Tage-Barium-Präparats nacheinander in verschiedene Bariumverbindungen. Ihr Barium durchlief dabei einen Kreisprozess, ausgehend von Bariumchlorid über bernsteinsaures Barium, Bariumnitrat, Bariumcarbonat, Bariumbromid, Bariumferimanit, zurück zum Bariumchlorid. Die spezifische 12-Tage-Aktivität dieses Bariumchlorids war nach dem Kreisprozess genau gleich der des Ausgangschlorids.

Beweis der Spaltung und Veröffentlichungen

Ihr Radium IV war ein Bariumisotop. Die Kernspaltung war entdeckt und zwar chemisch auf dem schwierigen Wege, einer Ba-Ra-Trennung durch fraktionierte Kristallisation.

Bereits in der am 6. Januar 1939 erschienen Veröffentlichung, die am 22. 12. 1938 bei den «Naturwissenschaften» eingegangen war, hiess es:

«Als Chemiker müssten wir eigentlich sagen, bei den neuen Körpern handelt es sich nicht um Radium, sondern um Barium».

In den «Naturwissenschaften» vom 10. 2., mit Eingangsdatum vom 8. 1. 1939, heisst es dann:

«Nachweis der Entstehung aktiver Bariumisotope aus Uran und Thorium durch Neutronenbestrahlung. Nachweis weiterer aktiver Bruchstücke bei der Uran-spaltung».

Physikalischer Nachweis der Spaltung

Auch nachdem Frau Meitner Deutschland verlassen hatte, blieben die Kontakte zwischen Hahn und ihr, wenn auch nur brieflich, aufrechterhalten. Sie war die Erste, die im Dezember 1938 über die erstaunlichen Ergebnisse unterrichtet worden war. Die Mitarbeiter im Institut erfuhren erst im Januar 1939 davon. Frau Meitner und ihr Neffe *Frisch*, konnten so als Erste durch Messung der Rückstossenergie der Spaltfragmente, die Kernspaltung auch physikalisch beweisen. Sechs Tage nach dem Einreichen ihrer Arbeit bei der «Nature», haben auch die Physiker in Hahns Institut, *G. v. Droste* und *Flügge*, ihre detaillierten Überlegungen über die Energie der Spaltfragmente zur Veröffentlichung eingereicht. Im Märzheft der «Naturwissenschaften» wies dann Hahns Theoretiker *S. Flügge* auf die Möglichkeit hin, dass durch eine Kernkettenreaktion riesige Energien freigesetzt werden könnten. Danach kam bekanntlich eine Lawine von Untersuchungen ins Rollen, die schliesslich in den USA zur Herstellung von Atombomben führte. Ein grosses Interesse an der Entwicklung einer Bombe hatte die Hitler-Regierung deshalb nicht, weil aufgrund aller Expertenaussagen mindestens fünf Jahre vergehen dürften, bis eine solche einsatzfähig wäre. Die Führung war der Ansicht, dass der Krieg längst vorher gewonnen sei und deshalb ein solches Ziel nicht als «besonders vordringlich» einzustufen sei.

Arbeiten im Kaiser-Wilhelm-Institut nach der Entdeckung der Kernspaltung

In Dahlem ging die Arbeit auch nach Kriegsbeginn «normal» weiter: v. Droste beschäftigte sich nun mit Spaltneutronen, Hahn und Strassmann, dann auch *Götte* und ich, später kam noch *H. J. Born* hinzu, entdeckten in rascher Folge weitere Spaltprodukte.

Abb. 7: Spaltprodukttable bei Kriegsende.

K. Starke und *Sauerwein* arbeiteten über Kerndaten und Querschnitte der Isobarenreihe-239. Die Ergebnisse dieser Arbeiten blieben geheim, da man auch in Deutschland annahm, dass das Isotop-239 des Elements-94 langlebig ist und gleiche Eigenschaften hat wie Uran-235, also mit ihm eine Atombombe herge-



Abb. 8: Kaiser-Wilhelm-Institut nach dem Bombentreffer 1943.

stellt werden könne. Plutonium hat es allerdings vor Kriegsende in Deutschland nicht gegeben.

Die theoretischen Überlegungen für eine kontrollierte Kettenreaktion und die Konstruktionsmerkmale eines Reaktors, wurden im Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik erarbeitet. Hierbei sind die Herren *v. Laue, Heisenberg, v. Weizsäcker, Wirtz, Bagge* und *Diebner* zu nennen.

Ein mit Schwerwasser gefüllter Zylinder und an Ketten hängende rhombische Uranstücke sind die wesentlichen Merkmale der in Haigerloch in Württemberg aufgebauten Versuchsanordnungen, des FR 1, mit einer relativ geringen Neutronenvermehrung ($k_{\infty} \sim 1,08$). Bei dieser Anordnung reichte das vorhandene Uran und schwere Wasser von je zwei Tonnen zum Erreichen der Kritikalität nicht aus. (In Norwegen wurden durch britisch-norwegische Kommandounternehmungen die

Schwerwasseranlage zerstört und Vorräte beim Transport vernichtet.)

In einem kugelförmigen Gefäß und kugelförmigen Brennelementen mit einem besseren Neutronenvermehrungsfaktor ($k_{\infty} \sim 1,12$), hätte mit denselben zwei Tonnen Uran und schwerem Wasser Kritikalität erreicht werden können. Eine solche Anordnung ist jedoch nicht mehr eingesetzt worden. So ist der FR 1 eine unterkritische Anordnung geblieben, bis er von den Amerikanern abgebaut wurde.

1943 fiel dann die Bombe in Hahns Zimmer im Dahlemer Institut.

Das Institut wurde verlagert, die Arbeitsmöglichkeiten wurden immer schlechter und schliesslich ging es nur noch ums Überleben.

Die Untersuchungen über die Kernspaltung in Deutschland während des Krieges waren zu Ende.

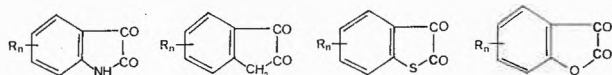
Vier Jahrzehnte im Dienste der Forschung und Lehre Prof. Dr. Dr. h. c. Edgardo Giovannini zum 70. Geburtstag *

Plato Portmann **

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Ü.

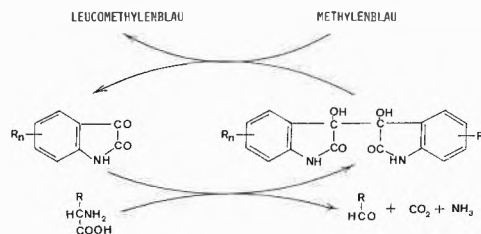
Das breite Forschungsspektrum von Prof. *Giovannini* in wenigen Zeilen darstellen und dabei seinen Arbeiten gerecht werden zu wollen, ist eine schwierige Aufgabe. Deshalb soll im folgenden nur der Versuch unternommen werden, die drei Hauptthemenkreise seiner Forschung übersichtsmässig zu besprechen, wobei die Darstellung notwendigerweise lückenhaft bleiben muss.

Ein erstes, vor ihm von *Traube* [1] und *Langenbeck* [2] bearbeitetes Forschungsgebiet, das ihn vor und während der ersten Jahre nach seiner Ernennung zum Hochschuldozenten beschäftigte, betrifft die Untersuchung von organischen Verbindungen, die eine desaminierende und decarboxylierende Dehydrierung von Aminosäuren katalytisch beschleunigen können. Ihn interessierte besonders der Zusammenhang zwischen Substituenten und katalytischer Aktivität des Isatins und der strukturverwandten Indandione, Thionaphthenchinone und Cumarandione. So untersuchte er zusammen mit neun Doktoranden [3–11] systematisch die dehydrierende Aktivität der folgenden mono- und disubstituierten Ringsysteme:



Die Herstellung stellungsdefinierter Derivate (R_n = eine oder zwei Methyl-, Methoxy- Methylendioxy-,

Hydroxy-, Carboxy-, Chlor-, Nitro-, Amino-, Tosylamino oder Acetylaminogruppen) erwies sich sehr bald als methodisch anspruchsvolles und schwieriges Synthesegebiet, in dem sich seine Doktoranden mit vollem Einsatz zur Examensreife durcharbeiten mussten. Besonders die Dihydroxy- und die Aminoderivate dieser Heterozyklen waren sehr labile, nur mit viel experimentellem Geschick und auf synthetischen Schleichwegen zugängliche Verbindungen. Die Prüfung ihrer katalytischen Aktivität mit Hilfe der Methylenblau-Entfärbungszeit soll hier nur am Beispiel der am vollständigsten untersuchten Isatinderivate skizziert werden.



Aus den Resultaten dieser Versuche ergaben sich überraschende Einblicke in die Beziehung zwischen der Natur und der Stellung der Substituenten und der daraus resultierenden katalytischen Wirksamkeit. Merkwürdigerweise bewirkte einzig die Substitution in Stellung 4 eine aussergewöhnlich starke Änderung der katalytischen Wirkung: das 4-Carboxyisatin zeigte eine 20mal stärkere Wirkung als das Isatin, das 4-Amino-Isatin dagegen keine Aktivität. Eine Methylgruppe in Stellung 7 verstärkte die Wirksamkeit des

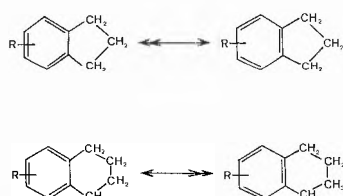
* Vgl. *Chimia* 33 (1979) 225

** Prof. Dr. P. Portmann, Institut de chimie physiologique de l'Université, CH-1700 Fribourg

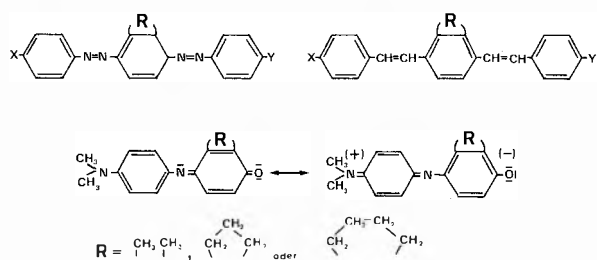
4-Carboxyisatins, eine zweite Carboxygruppe in Stellung 7 schwächte sie ab. Die starke Aktivierung der 3-Ketogruppe durch gewisse Substituenten in den 4- und der 7-Stellung wurde auch dadurch aufgezeigt [9], dass sich Aceton spielend leicht an das 4-Carboxy-, das 7-Methoxy- und das 7-Clorisatin anlagert. Andererseits erwies sich die katalytische Wirkung der Indandione und der Thionaphthenchinone als fünf- bis zehnmal schwächer als jene des Isatins.

In einem gewissen Zusammenhang mit diesem 1. Arbeitsgebiet stehen drei weitere Arbeiten [12–14], die spezielle Aspekte von Indolderivaten behandeln und sein Interesse für biologisch wirksame Substanzen (Ephedrin, Adrenalin, Melanin) bekunden.

Das zweite Arbeitsgebiet, das er bereits 1945 aufnahm und mit vielen Mitarbeitern bis in die letzte Zeit weiterverfolgte, zeigt seine Vorliebe für theoretische Probleme der Chemie. Es handelt sich dabei um den Nachweis einer partiellen Fixierung der Doppelbindungen in Benzolderivaten. Dieses seit 1930 unter dem Namen *Mills-Nixon-Effekt* bekannte Problem wurde vor ihm von vielen Autoren mit teils positiven, teils negativen Ergebnissen an den klassischen Beispielen substituierter Indane und Tetraline bearbeitet.



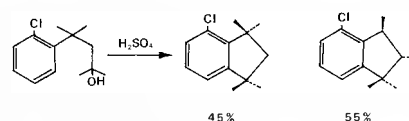
Nach kritischem Literaturstudium kam Prof. Giovannini mit seinen Mitarbeitern [14–32] zum Schluss, dass neue Wege zur Abklärung dieses experimentell nur sehr schwer fassbaren Problems eingeschlagen werden müssen. Er versuchte, die partielle Doppelbindungslokalisierung durch den Nachweis einer gesteigerten Reaktivität der betroffenen Doppelbindung selbst oder des dort gebundenen Wasserstoffes nachzuweisen oder sie durch die Messung hypso- oder bathochromer spektraler Verschiebungen an geeigneten Farbstoffderivaten zu erfassen. Dabei verglich er die Effekte der entsprechenden Xylol-, Indan- und Tetralinderivate z. B.



um die teils gleich-, teils gegensinnig wirkenden und sich überlagernden induktiven, mesomeren und sterischen Einflüsse der Substituenten vom nachzuwei-

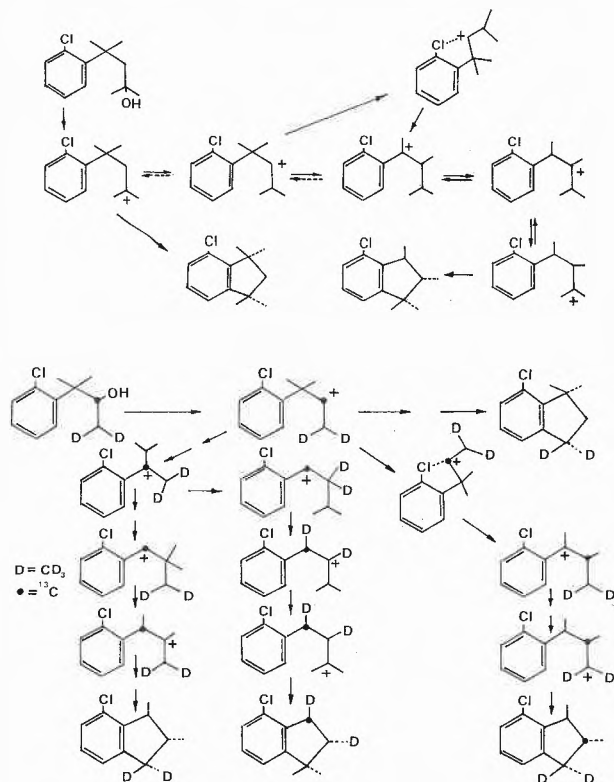
senden Mills-Nixon-Effekt unterscheiden zu können. Als Grundsysteme wurden dabei Malachitgrün, Phenolblau, Monoazo- und Bisazobenzole, Stilbene, Bisstyrylbenzole, aber auch einfachere Systeme, wie p-Nitrophenol und andere eingesetzt. Der Nachweis einer durch die Doppelbindungslage bedingten speziellen Reaktivität wurde andererseits so durchgeführt, dass die Aktivierungsenergien und der Ablauf der Reaktionen nach *Skraup*, nach *Wittig* oder nach *Meerwein* an Veratrol, Anisol, Methylanisolen, Methylendioxybenzol, Dimethylresorzin und Dimethylhydrochinon bzw. an ihren Amino- und Jodderivaten verglichen wurden. Weiter untersuchte er die partielle Hydrierung des Indans und der Äthylindane unter nachfolgender Lokalisation der verbleibenden Doppelbindungen durch Epoxydierung oder Maleinsäureanhydrid-Adduktion. In diesen Arbeiten wurden nicht nur neue und schwierig zugängliche Verbindungen in grosser Zahl synthetisiert, sondern auch mit scharfer und kritischer Logik die erhaltenen Messresultate bewertet und auf ihren Anteil an induktiven, mesomeren sterischen und Mills-Nixon-Effekt analysiert. Diese subtilen Abschätzungen zeigten eine gute Konvergenz für das reelle Bestehen des Mills-Nixon-Effektes in Indan und anderen in geeigneter Weise substituierten Benzolderivaten.

Das 3. Arbeitsgebiet ging aus der Beobachtung einer Methylwanderung bei der Synthese 4-Chlor-1,1,3,3-tetramethylindans durch Cyclisierung von 2,4-Dimethyl-(2-Chlorphenyl)-pentanol-4-ols [26] hervor, die in einer Nebenreaktion zur Bildung von 4-Chlor-1,1,2,3-tetramethylindan führte.



Mit mehreren Mitarbeitern [33–40] versuchte Prof. Giovannini den Mechanismus und die Gründe des mit einer Methylverschiebung verbundenen Ringschlusses abzuklären. Durch Ersatz des Cl durch CH_3O -, Br, CH_3 - oder H, durch Markierung der Methylgruppen mit Deuterium oder der Seitenkette mit ^{13}C , durch Abfangen der Carbeniumionen mit Thioäthern grösserer oder kleinerer Raumbeanspruchung und Vergleich der Cyclisierungsprodukte, die aus den isomeren Arylhexanolen entstehen, gelang eine weitgehende Abklärung der sich stellenden Probleme. Je nach Ausgangsprodukt und Substitution konnten eine Methyl-, Phenyl-, Isopropyl- oder Hydrid-Wanderung in Betracht gezogen werden, wie die folgenden Schemata zeigen.

Zum Schluss seien jene Arbeiten erwähnt, die thematisch in mehr oder weniger losem Zusammenhang mit den Hauptthemen stehen: Beiträge zur Kenntnis der Indole und Indoline [41], der 2- und 1,2-disubstituierter Indoxyle [42], Photolyse von 3-substituierten-



2,1-Benzisozalonen [41, 43], Decarboxylierung der Maleinsäure und ihrer Monoester [44], Öffnung Oxiranrings der Phenylglycidssäure [45], spektrophotometrische Studien an Azofarbstoffen [46] und die Herstellung von Stilbenyl-Derivaten des Pyrazols [47].

Als Prof. Giovannini 1943 Hochschuldozent wurde, war die Synthese und Strukturanalyse ein auf Erfahrung, Intuition und experimentellem Geschick beruhendes «Kunsthandwerk». Heute dagegen werden sie zu Programmen, die durch theoretische Kenntnisse dirigiert und durch modernsten Analysenmethoden unterstützt werden, wobei allerdings nach wie vor die persönlichen Fähigkeiten des Chemikers und sein Einsatz entscheidend sind. Prof. Giovannini, unterstützt von seinen früheren und heutigen engsten Mitarbeitern, von denen die Professoren *Scheffold* und *Hansen* erwähnt seien, hat es verstanden diese Entwicklung mitzumachen und an seinem Institut die Lehre der Theorie und der Methodik auf den jeweilig möglichen aktuellen Stand der modernen organischen Chemie zu bringen. Er darf mit Stolz auf diese Entwicklung seines Institutes und das während 36 Jahren in Lehre und Forschung Geleistete zurückblicken. Ad multos annos.

Literatur

- 1 *W. Traube*: Ber. deutsch. chem. Ges. (1911) 44, 3145.
- 2 *W. Langenbeck*: Die org. Katalysatoren und ihre Beziehung zu den Fermenten, Springer, Berlin, 1. Auflage 1935, 2. Auflage 1949.
- 3 *Albert Engeloeh*: Über Indandion-1,2-Derivate und ihre katalytische Wirkung als Aminosäure-Dehydrogenasen (Dissertation 1946).

- 4 *Emil Frei*: Beitrag zur Kenntnis von Cumarandion-Derivaten und ihre katalytische Wirkung als Aminosäure-Dehydrogenasen (Dissertation 1947).
- 5 *Plato Portmann*: Isatinderivate als Dehydrase-Modelle und die Aktivität ihrer Carbonylgruppe bei der Oxim-Bildung (Dissertation 1947).
- 6 *Karl Schnyder*: Über 4- und 7-Isatinderivate und ihre Wirkung als Aminosäuredehydrogenasen (Dissertation 1949).
- 7 *Walter Birchler*: Über Thionaphthenchinon-Derivate und ihre Wirkung als Aminosäure-Dehydrogenasen (Dissertation 1951).
- 8 *Vigilio Massarotti*: Contributo alla sintesi dei derivati dell'indandione-1,2 (1951).
- 9 *Albert Jöhl*: Über einige Isatinderivate und ihre Wirkung als künstliche Aminosäuredehydrasen (Dissertation 1953).
- 10 *Bruno Knecht*: Beiträge zur Aufklärung des Substituenteneinflusses auf die dehydrogenatische Wirkung von Isatin-Derivaten (Dissertation 1955).
- 11 *Hans-Peter Zen-Ruffinen*: Beitrag zur Kenntnis der Aminosäuredehydrogenatischen Wirkung substituierter Isatine (Dissertation 1956).
- 12 *Rudolf Balsiger*: Versuche zur Synthese des Adrenochrom. Synthese des Adrenolutins (Dissertation 1953).
- 13 *Theodor Lorenz*: Über die Reduktion von Isatinen und anderen Derivaten des Indolsystems mit Lithiumaluminiumhydrid. Versuche zur Darstellung von 3-Hydroxyindolinen (Dissertation 1957).
- 14 *Farkas Ferenc*: Versuche zur Darstellung von Cyclophedrin und von Norcyclophedrin (Dissertation 1960).
- 15 *Fabio Beffa*: Contributo allo studio della desaromatizzazione del nucleo benzenico nella molecola del veratrolo (Dissertation 1948).
- 16 *Michel Delalaye*: Contribution à l'étude de la désaromatization du noyau benzénique dans l'anisole, les diméthoxybenzènes et l'hydrindène (Dissertation 1955).
- 17 *Max Ruther*: Untersuchungen über die partielle Lokalisierung von Doppelbindungen in Benzolderivaten (Dissertation 1956).
- 18 *Hans Wegmüller*: Zur Kenntnis des 4,7-Dihydroindans und des speziellen Charakters seiner binuklearen Doppelbindung (Dissertation 1959).
- 19 *Oskar Bekk*: Versuche zu einem spektrophotographischen Nachweis des Mills-Nixon-Effektes (Dissertation 1960).
- 20 *Bernhard Piller*: Spektrophotometrische Untersuchungen von induktiven, mesomeren und sterischen Effekten in Malachitgründerivaten (Dissertation 1961).
- 21 *Christoph Federspiel*: Beitrag zur Kenntnis der Hydrierung von Indan und Indanderivaten mit Na in flüssigem Ammoniak und mit Lithium in Äthylendiamin (Dissertation 1962).
- 22 *Nikolaus Rubanis*: Versuche zu einem spektrophotometrischen Nachweis des Mills-Nixon-Effektes in der Stilben und in der 1,4-Dephenylbutadien-Reihe (Dissertation 1962).
- 23 *Angelo Ciotto*: Versuche zu einem spektrophotometrischen Nachweis des Mills-Nixon-Effektes bei Monoazo- und Diazoderivaten (Dissertation 1963).
- 24 *Christoph Buxtorf*: Spektroskopische Studien an bis-Styryl-aryl-Derivaten im Hinblick auf einen Nachweis des Mills-Nixon-Effektes (Dissertation 1965).
- 25 *Franz Schönenberger*: Versuche zu einem Spektrophotometrischen Nachweis des Mills-Nixon-Effektes in der Phenolblau-Reihe (Dissertation 1966).
- 26 *Roger Armand Blum*: Mills-Nixon-Effekt und Hyperkonjugation: eine spektrophotometrische Untersuchung (Dissertation 1966).
- 27 *Jacques Lintermans*: Une étude spectroscopique des effets Mills-Nixon et d'hyperconjugaison (Dissertation 1968).
- 28 *Jean-Marie Jenny*: Réduction partielle de l'éthyl-4-indane et effet Mills-Nixon (Dissertation 1969).
- 29 *Philipp Birrer*: Synthese, elektronenspektroskopische und

- polarographische Untersuchungen von Benzocyclobuten-derivaten. Ein Beitrag zum Mills-Nixon-Effekt (Dissertation 1972).
- 30 Rolf Schurter: Synthesen und spektrometrische Untersuchungen von Benzocycloalkanderivaten (Mills-Nixon-Effekt) (Dissertation 1972).
 - 31 Jean-Benoît Gaimard: Etude spectrométrique et cinétique de la localisation partielle des doubles liaisons dans le vératrole et le méthylène-dioxybenzène (Dissertation 1973).
 - 32 Herbert Vuilleumier: ^{13}C -NMR-, spektroskopische und epoxydierungskinetische Untersuchungen in der Benzocycloalkanreihe. (Ein Beitrag zum Mills-Nixon-Effekt) (Dissertation 1976).
 - 33 Urs Hengartner: Umlagerungen bei der säurekatalysierten Cyclialkylierung von 2,4-Dimethyl-aryl-pentanol-3 zu Indanderivaten (Dissertation 1970).
 - 34 Pierre Pasquier: Etude des réarrangements méthyliques des diméthyl-2,4-aryl-2-pentanol-3 lors de la cyclisation en dérivés indaniques (Dissertation 1973).
 - 35 Kurt Brandenberger: Umlagerungen bei der Cyclialkylierung von Arylhexanol-3 (Dissertation 1974).
 - 36 Gabriel Vallat: Synthèse du diméthyl-2,4-(6-bromo-2-phenyl)-4-pentanol-2 et appui anchimérique de l'atome de brome pour la transposition méthylique lors de sa cyclialkylation par catalyse acide (Dissertation 1974).
 - 37 Urs Baumann: Nachweis von kurzlebigen Carbeniumionen, die im Verlauf der säurekatalysierten Cyclialkylierung von 2,4-Dimethyl-aryl-pentanol-3 auftreten, mittels Thioäthern (Dissertation 1974).
 - 38 Behrouz Fathi: Mechanistische Untersuchungen der Cyclisierung von Arylpentanol-3 (Dissertation 1976).
 - 39 Raphaël Badoud: Synthèse et cycloalkylation de quelques aryl-1-methyl-3-butanols-2-monosubstitués en position benzylique (Dissertation 1978).
 - 40 Urs Richli: Über das Verhalten von aus Diazonium-Ionen gebildeten Arylalkylkationen (Dissertation 1979).
 - 41 Jorge Rosales: Beitrag zur Kenntnis der Indol- und Indolinchemie. Versuche zur Synthese des 1,2-Dimethyl-3-hydroxy-indolins (Dissertation 1962).
 - 42 Friedrich E. Karrer: Synthese und Umwandlungen 2-substituierter und 1,2-disubstituierter Indoxyl-Derivate (Dissertation 1967).
 - 43 Bernardo F.S.E. De Sousa: Photochemistry of 3-Phenyl-2,1-benzisoxazoles in acids (Dissertation 1974).
 - 44 Hans Zweifel: Decarboxylierung von Maleinsäure und Maleinsäuremonomethylester in Gegenwart von Pyridinbasen (Dissertation 1970).
 - 45 Anton A. Berther: Untersuchung über den Substituenteneinfluss auf die Öffnungsrichtung des Oxiranringes der Phenylglycidssäure (Dissertation 1957).
 - 46 Karl-Fred De Polo: Spektrophotometrische Studien an Azofarbstoffen in Lösungen und auf festen Substraten. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Lichtechtheit von Anzofarbstoffen) (Dissertation 1970).
 - 47 Roger Palmberg: Über die Herstellung von Stilbenyl-Derivaten des Pyrazols (Dissertation 1979).
- Publikationen von Prof. Giovannini*
- E. Giovannini und P. Portmann, *Helv. Chim. Acta* (1948) 31, 1361: La réactivité du groupement carbonyle et l'activité déshydrogénasique des composés de la série de l'isatine.
- E. Giovannini und P. Portmann, *Helv. Chim. Acta* (1948) 31, 1375: Sur quelques dérivés de l'oxindole et de l'isatine. I. Sur les dérivés nitrés en position 5 et 6.
- E. Giovannini und P. Portmann, *Helv. Chim. Acta* (1948) 31, 1381: Sur quelques dérivés de l'oxindole et de l'isatine. II. Sur les amino-, hydroxy- et méthoxy-dérivés substitués en position 5 et 6.
- E. Giovannini und P. Portmann, *Helv. Chim. Acta* (1948) 31, 1392: Sur quelques dérivés de l'oxindole et de l'isatine. III. Les acides isatine-carboxyliques-5 et -6.
- E. Giovannini, R. W. Balsiger, R. W. Fischer und R. Hirt, *Helv. Chim. Acta* (1953) 36, 708: Synthese von N-Methyl-5,6-dioxy-indoxyl (Adrenolutin).
- E. Giovannini, P. Portmann, A. Jöhl, K. Schnyder, B. Knecht und H. P. Zen-Ruffinen, *Helv. Chim. Acta* (1957) 40, 249: La réactivité du groupement carbonyle et l'activité déshydrogénasique des composés de la série de l'isatine. II. (Note préliminaire).
- E. Giovannini und Th. Lorenz, *Helv. Chim. Acta* (1957) 40, 1553: Reduktionen mit LiAlH_4 in der Isatin-Reihe. 1. Mitteilung. Über Darstellung und Eigenschaften von 3-Hydroxyindolin.
- E. Giovannini und Th. Lorenz, *Helv. Chim. Acta* (1957) 40, 2287: Reduktionen mit LiAlH_4 in der Isatin-Reihe. 2. Mitteilung. Einwirkung von LiAlH_4 auf Indol- und Isatin-Derivate.
- E. Giovannini und Th. Lorenz, *Helv. Chim. Acta* (1958) 41, 113: Reduktionen mit LiAlH_4 in der Isatin-Reihe. 3. Mitteilung. Zur Darstellung von N-Methyl-3-hydroxy-indolin.
- E. Giovannini und H. Wegmüller, *Helv. Chim. Acta* (1958) 41, 933: Die Reduktion des Indans mit Natrium und Alkohol in flüssigem Ammoniak.
- E. Giovannini und H. Wegmüller, *Helv. Chim. Acta* (1959) 42, 1142: Zur Kenntnis des speziellen Charakters der binuclearen Doppelbindung in 4,7-Dihydro-indan.
- E. Giovannini, F. Farkas und J. Rosales, *Helv. Chim. Acta* (1963) 46, 1326: De la constitution de quelques dérivés du méthyl-2-indoxyle.
- E. Giovannini und J. Rosales, *Helv. Chim. Acta* (1963) 46, 1332: Une transposition de caractère particulier dans la série des dioxindoles α -substitués.
- E. Giovannini und N. Rubanis, *Helv. Chim. Acta* (1966) 49, 561: Zur Herstellung von [Indanyl-(4)]-essigsäure.
- E. Giovannini, J. Rosales und B. de Souza, *Helv. Chim. Acta* (1971) 54, 2111: Photoinduzierte nucleophile Substitution von 3-substituierten 2,1-Benzisoxazolen (unter Ringöffnung).
- E. Giovannini und K. Brandenberger, *Helv. Chim. Acta* (1973) 56, 1775: Über die Cyclialkylierung von Dimethylarylhexanol-3. Vorl. Mitteilung.
- E. Giovannini und H. Vuilleumier, *Helv. Chim. Acta* (1977) 60, 1452: Über eine Synthese des angulären Di(cyclobuteno)-benzols.
- E. Giovannini und B. de Souza, *Helv. Chim. Acta* (1979) 62, 185: Photolyse des 3-Phenyl-2,1-benzisoxazols und einiger seiner Derivate in Salzsäure bzw. Schwefelsäure.
- E. Giovannini und B. de Souza, *Helv. Chim. Acta* (1979) 62, 198: Photolyse des 3-Phenyl-2,1-benzisoxazols und einiger seiner Derivate in Bromwasserstoffsäure.

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.

Metals in Organic Syntheses. II. The Effect of Molecular Hydrogen on the Highly Regioselective Hydrocarboxylation of Propene Promoted by a $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ - PPh_3 Catalyst Precursor*

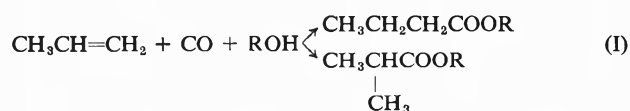
G. Cavinato and L. Toniolo**

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica e di Chimica Inorganica Industriale The University, Padua (Italy)

Abstract

The hydrocarboxylation of propene with MeOH or *n*-BuOH promoted by $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ as catalyst precursor in combination with added PPh_3 , occurs with high selectivity towards the linear ester, particularly at low P_{CO} . The yield is almost independent of P_{CO} (in the range experienced, 13–95 atm) when using MeOH and decreases on decreasing P_{CO} with *n*-BuOH. With this alcohol the yield can be increased in the presence of molecular hydrogen, while maintaining high the selectivity and without aldehyde formation; this hydrogen effect is observed also with MeOH when using toluene as solvent.

In the course of studying the hydrocarboxylation of propene using the most common primary, secondary, and tertiary alcohols, in the presence of a $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ -based catalyst, we have recently reported that reaction (I) occurs in high yields within a few hours in every case except with *t*-BuOH, at 90–130°C, under P_{CO} ranging from ca. 120 to ca. 40 atm, with 40–50% selectivity towards the linear isomer [1].



R = Me, Et, *n*- and *iso*-Pr, *n*-, *iso*-, *s*-, and *t*-Bu

Palladium complexes are widely used as carbonylation catalysts [2]. With simple catalysts such as PdCl_2 or $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ generally the branched ester predominates [3, 4, 1]. Knifton has reported that complexes of the type $[\text{MCl}_2\text{L}_2]\text{-M}'\text{X}_2$ (M = Pd or Pt; L = 5 B or 6 B donor ligand; X = halogen; M' = 4 B metal) provide bimetallic catalysts which are highly selective towards the linear isomer [5, 6]. Thus, for example, with $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]\text{-SnCl}_2$ (Pd/Sn = 1/10) and MeOH as hydrogen donor, the *n*-butyrate ester forms with 85% selectivity under P_{CO} = 136 atm, at 70°C, in methylisobutylketone as solvent [6]. However, we have found that the yield is unsatisfactory when using the same amount of propene as that used in the study reported here which is greater than that used by Knifton. On increasing the temperature to 90–100°C the yield cannot be much improved because the catalyst

decomposes giving off some PPh_3 which suppresses the reaction.

Here we report that the high selectivity can be achieved using $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ as catalyst precursor in combination with added PPh_3 , particularly at low carbon monoxide pressure.

Thus, for example, propene is carbonylated under 95 atm of CO yielding the esters in ca. 60% yield and ca. 70% selectivity towards the linear isomer (see

Table 1: Hydrocarboxylation of Propene Catalyzed by $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]\text{-PPh}_3$ ^a.

Run No	Alkanol, Solvent	P_{CO} , atm	PH_2 , atm	Yield % ^b	Regioselectivity % ^c
1	MeOH	95	–	53	66
2	<i>n</i> -BuOH	95	–	61	73
3	MeOH	13	–	50	70
4	<i>n</i> -BuOH	13	–	13	86
5	MeOH, T	95	–	100	57
6	<i>n</i> -BuOH, T	95	–	100	51
7	MeOH, T	13	–	70	66
8	<i>n</i> -BuOH, T	13	–	91	60
9	<i>n</i> -BuOH	95	–	55	75
10	MeOH	13	13	50	70
11	<i>n</i> -BuOH	13	13	49	81
12	MeOH, T	13	13	100	62

^a Carbonylations were carried out in a ca. 100 ml stainless steel stirred autoclave. Reagents were contained in a pyrex bottle placed in the autoclave to prevent any contamination from other metallic species. The autoclave was "washed" with carbon monoxide at ca. 0°C, charged with propene at 30°C (10 atm), thermostated at 100°C, charged with hydrogen (when used), and with carbon monoxide, in this order. (The free volume of the autoclave was reduced to ca. 65 ml by the bottle and reagents).

^b moles of esters pro mole of propene used (except in expts. 5–8 and 12: moles of esters pro mole of alcohol, because propene was in excess).

^c *n*-butyrate/total esters yield.

T = toluene

Run conditions: 25 mmole of propene; 0.1 mmole of $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$; 0.2 mmole of PPh_3 , except in expt. 9 where 0.25 mmole was used; 0.1 mole of *n*-BuOH (9.3 ml) or 0.23 mole of MeOH (9.3 ml) except in expts. 5–8 and 12 where 0.02 mole of alcohol was used together with toluene (total volume = 9.3 ml); 100°C, 4 hr (expt. 12 was practically over in 3 hr).

* Received March 29, 1979

** Author to whom correspondence should be addressed

Table, expts. 1 and 2). On lowering the P_{CO} to 13 atm, the selectivity increases; the yield decreases, as it might be expected, only when using *n*-BuOH: rather surprisingly the yield is almost independent of P_{CO} , in the range experienced, when using MeOH (expts. 1–4). The difference in the regioselectivity and in the dependence of the yield with P_{CO} when using MeOH or *n*-BuOH may be due to different mechanisms, in addition to a solvent effect. Note that, when using toluene as solvent, higher yields are obtained under higher P_{CO} , with both alcohols, and that a higher selectivity is achieved with MeOH in respect to *n*-BuOH. The comparison of expts. 1–8 indicates a considerable solvent effect; moreover, it is interesting to observe that a higher selectivity is achieved at the expense of the yield, and viceversa. The fact that on lowering P_{CO} the regioselectivity increases suggests that the regioselective step is controlled by several intermediates at equilibrium differing from the relative number of PPh_3 or CO ligands coordinated to the metal: under lower P_{CO} the equilibria are shifted towards bulkier catalytic species, thus a higher regioselectivity can be achieved. This suggestion is supported by the fact that a higher regioselectivity is observed when using a larger amount of PPh_3 (compare expt. 2 with 9; only steric factors have here been considered since usually they prevail on the electronic factors when using catalysts having phosphine ligands [6, 7]).

It is remarkable that, when using MeOH, the ester forms in relatively good yield even under low P_{CO} (expt. 3): with other alcohols and other palladium-based catalysts a much higher P_{CO} is required [2–4, 6]. With *n*-BuOH under low P_{CO} the yield can be increased, while maintaining a high selectivity, by carrying out the carbonylation in the presence of molecular hydrogen (compare expt. 4 with 11). Under these conditions no aldehyde has been detected in the reaction products. Rather surprisingly, using MeOH in place of *n*-BuOH, under the same conditions, the above beneficial hydrogen effect is not observed (compare expt. 3 with 10).

This discrimination may be due to a solvent effect and/or to different reaction mechanisms. Note that using toluene as solvent the beneficial hydrogen effect is observed also with MeOH (compare expt. 7 with 12). The greater hydrocarboxylation rate may be explained both by an enhanced rate in the formation of a Pd-H bond or in the cleavage of a Pd-C bond, in a mechanism occurring *via* insertion of the olefin into a Pd-H bond [8] or to a Pd-COOR bond [9].

No data have been reported in the literature dealing with such a hydrogen effect, though Fenton has found that small partial pressures of hydrogen lead to an increase in yield and also in regioselectivity in the hydrocarboxylation of 1-octene to acids, using water in place of an alcohol as hydrogen donor, $PdCl_2/PPh_3 = 1/4$ as catalyst, and acetic acid as solvent, at 125°C [9]. Further studies are in progress dealing with the factors controlling the regioselectivity and the hydrogen effect in connection with the reaction mechanism.

Acknowledgements

The authors thank the Italian C.N.R. for financial support and the Montedison S.p.A. of P. to Marghera (Venice) in the person of Dr. G. Patron for propene supply.

References

- 1 G. Cavinato and L. Toniolo: *J. Mol. Catal.*, in the press.
- 2 I. Wender and P. Pino: "Organic Syntheses via Metal Carbonyls", Vol. II, *J. Wiley*: New York, London, Sydney, Toronto 1977.
- 3 J. Tsuji, M. Morikawa, and J. Kiji: *Tetrahedron Lett.* (1963) 1437.
- 4 K. Bittler, N. v. Kutepow, D. Neubauer, and H. Reis: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 329.
- 5 J. K. Knifton: *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 793.
- 6 J. K. Knifton: *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 2885.
- 7 C. K. Brown and G. Wilkinson: *J. Chem. Soc. A* (1970) 2753.
- 8 J. Tsuji: *Accounts Chem. Res.*, 2 (1969) 144.
- 9a) D. M. Fenton: *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 3192.
- b) D. M. Fenton: U.S. Patent 3,641,074 (1972), to Union Oil Company of California.

Collision-induced Mass Analyzed Ion Kinetic Energy (CID/MIKE) Spectra of Isobaric Ions*

D. Stahl** and J. C. Tabet

Institute of Physical Chemistry, Federal School of Technology, Lausanne, Switzerland

Abstract

Collision-induced mass analyzed ion kinetic energy spectra of isobaric ions requiring a mass separation of 3500 prior to analysis of kinetic energy of fragments has been achieved on a VG-ZAB-2F mass spectrometer. Examples of spectra of a single ionic species obtained under these conditions are given.

* Received June 8, 1979

** Author to whom correspondence should be addressed:

Dr. D. Stahl, Institut de chimie physique, EPFL, Ecublens, CH-1015 Lausanne

Reverse-geometry mass spectrometers for the study of metastable ions and collision-induced dissociation spectra have been described by Beynon and al. [1, 2]. In CID/MIKE spectra the attention is usually focussed on the energy resolution which is obtained by narrowing the slits at the focal points of the electric analyzer. When several ions of different composition are present within a single mass unit, high mass resolution by the magnetic sector is necessary to obtain

the CID/MIKE spectrum of a single ionic species. Maquestiau and al. [3] have mentioned the separation of $C_3H_6^+$ and $C_2H_2O^+$ at $m/z = 42$ (resolution of about 1200) prior to kinetic energy analysis of collision induced fragments. The present communication describes the possibility of obtaining CID/MIKE spectra of isobaric ions requiring an even higher mass separation by the first sector of the instrument.

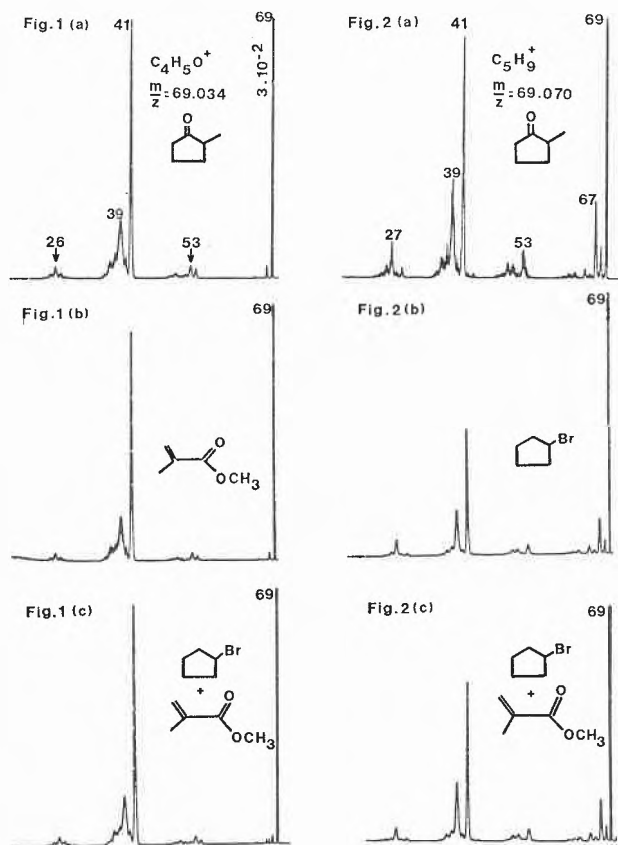


Fig. 1: CID/MIKE spectra of $C_4H_5O^+$ ion
 a) separated from $C_5H_9^+$ at $m/z = 69$ in 2-methylcyclopentanone
 b) generated from pure methylmethacrylate
 c) separated from $C_5H_9^+$ in a 1/1 mixture of cyclopentylbromide and methylmethacrylate

Fig. 2: CID/MIKE spectra of $C_5H_9^+$ ion
 a) separated from $C_4H_5O^+$ in 2-methylcyclopentanone
 b) generated from pure cyclopentylbromide
 c) separated from $C_4H_5O^+$ in the mixture of methylmethacrylate and cyclopentylbromide

Fig. 1 (a) and Fig. 2 (a) show the CID/MIKE spectra of $C_4H_5O^+$ and $C_5H_9^+$, respectively, obtained by loss of $C_2H_5^+$ and HCO^+ from the molecular ion of 2-methylcyclopentanone. As expected $C_4H_5O^+$ and $C_5H_9^+$ have different CID/MIKE spectra. In the group of C_2 fragments, the main peak is at $m/z = 26$ for $C_4H_5O^+$ while for $C_5H_9^+$ it lies at $m/z = 27$. The group of fragments containing 3 C atoms looks more similar in both spectra except for the width of peaks at $m/z = 39$. Other differences are seen on the $m/z = 53$ and $m/z =$

67 regions. It was of prime interest to verify that each spectrum does not include a contribution from the other species. The mass spectrum of cyclopentylbromide contains a singlet at $m/z = 69$ ($C_5H_9^+$ after a loss of Br^+ from the molecular ion). Loss of a methoxy radical from the molecular ion of methylmethacrylate also leads to a singlet $C_4H_5O^+$ at $m/z = 69$. Fig. 1 (b) and Fig. 2 (b) represent the CID/MIKE spectra of $C_4H_5O^+$ from $C_5H_8O_2$ and of $C_5H_9^+$ from C_5H_9Br , respectively. Each compound was introduced separately into the ion source. Fig. 1 (c) and Fig. 2 (c) show the spectra of the same ions when a mixture 1/1 of cyclopentylbromide and methylmethacrylate is used. Spectra (a), (b) and (c) of Fig. 1 are exactly the same. This is also true for (a), (b) and (c) of Fig. 2. This demonstrates that the CID/MIKE spectrum of $C_5H_9^+$ at $m/z = 69,070$ does not contain any contribution from the ion $C_4H_5O^+$ at $m/z = 69,034$ and vice-versa. Furthermore the analogy between spectra (a) and (b) of Fig. 1 reveals that the $C_4H_5O^+$ ions from 2-methylcyclopentanone and from methylmethacrylate have the same CID/MIKE spectrum. This indicates that either they have the same structure, or that the same mixture of different structures is present. The same holds for the two $C_5H_9^+$ ions from 2-methylcyclopentanone and from cyclopentylbromide. Discussion of the structure of ions obtained in the mass spectroscopy of cycloalkanones will be published later.

Experimental

The spectrometer used is the ZAB-2F manufactured by VG-Micromass Ltd [2]. Measurements were made at 8 kV accelerating voltage and 100 μA trap current with 70 eV electrons. The resolution of the magnetic

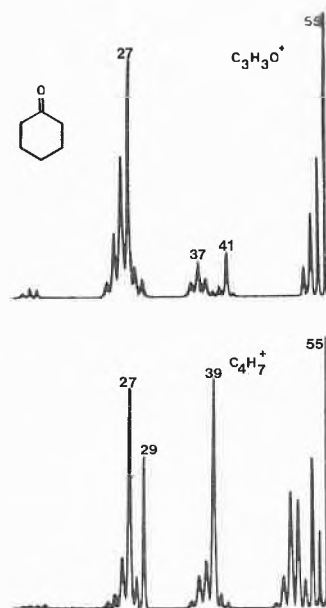


Fig. 3: CID/MIKE spectra of $C_3H_3O^+$ and $C_4H_7^+$ at $m/z = 55$ from cyclohexanone.

sector was set at 3300 (much higher than the required resolution to separate $C_5H_9^+$ from $C_4H_5O^+$ at $m/z = 69$; $M/\Delta M = 1900$). At this resolution it is of the greatest importance that, during the electric sector scan, both magnet field and accelerating voltage remain as constant as possible. Possible drifts in the magnetic field are corrected by use of a beam-lock circuit [2, 4]. The energy resolution was fixed at 1200 for the spectra given here. It was then raised to 4000 by reducing the width of the collector slit without much of a loss in sensitivity.

In conclusion it has been shown that the CID/MIKE spectra of two ions could be resolved in an experiment requiring a resolution of about 3500 for mass separation before kinetic energy analysis of the fragments. This type of experiment is extremely important in the following cases:

- a) the measurement of the translational energy T released in the fragmentation of ions.

- b) determination of ion kinetic energy loss Q as given by the peak position.
- c) in the analysis of single compounds or complex mixtures which can lead to ion fragments of nearly equivalent m/z . The former case is clearly demonstrated by the different spectra in Fig. 3.

Acknowledgments

The financial support of the Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique is gratefully acknowledged.

References

- 1 J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger and T. Y. Ridley: *Anal. Chem.*, **45** (1973) 1023 A.
- 2 R. P. Morgan, J. H. Beynon, R. H. Bateman and B. N. Green: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **28** (1978) 171.
- 3 A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Flamang, C. De Meyer and A. Mann: *Org. Mass Spectrom.*, **12** (1977) 709.
- 4 P. D. Bolzon, G. W. Trott, A. G. Brenton and J. H. Beynon: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **29** (1979) 179.

Ruthenium Oxide, a Suitable Redox Catalyst to Mediate Oxygen Production from Water*

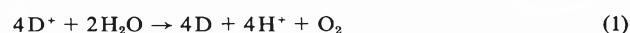
J. Kiwi and M. Grätzel**

Institut de Chimie Physique, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne, Suisse

Abstract

RuO_2 dispersions were found to catalyze in aqueous solution the one electron reduction of Ce^{4+} and $Ru(bipy)_3^{3+}$ ions under simultaneous evolution of oxygen from water. The reaction is first order with respect to the concentration of oxidants and in the case of Ce^{4+} the specific rate is $0.3\ h^{-1}$ at ambient temperature and $2\ h^{-1}$ at $50^\circ C$. The rate is drastically augmented when colloidal Ru dispersions are employed.

Dispersions of noble metal oxides, such as PtO_2 , in aqueous solution have recently shown [1] to be capable of mediating oxygen evolution from water via



where D^+/D stands for a redox couple whose standard potential is more positive than $E^\circ(O_2/2H_2O)$. The importance of these redox catalysts lies in the fact that they may be used in artificial light energy conversion systems as a substitute for their biological counterpart, i.e. the defect electron storage system in photosystem II. In our search for catalytic materials that are more stable and efficient than PtO_2 we have discovered unique, and from the standpoint of photoinduced water splitting, highly desirable properties of RuO_2 on which we wish to report in the present communication.

As an electrode material RuO_2 distinguishes itself by a low overvoltage for O_2 release from water [2]. Also in

the domain of potentials and pH relevant for oxygen production it displays extremely high stability [3]. Finally, in water it forms a macrodispersion which can readily be brought in or removed from contact with the aqueous environment.

In order to explore the efficacy of RuO_2 as a mediator in reaction (1), we used a test system consisting of a Ce^{4+} solution in 1N aqueous H_2SO_4 . Under these conditions the Ce^{4+} ion is stable although from its redox potential, $E^\circ(Ce^{4+}/Ce^{2+}) = +1.44\ V$, it should spontaneously liberate oxygen from water:



In the absence of redox catalyst, this reaction fails to occur as it has to proceed through high energy intermediates, e.g. OH radicals.

Cerium (IV) sulfate (*Merck*, p.a.) and RuO_2 (*Alfa*, hydrated) were used as supplied. Ruthenium tris-bipyridinium (II), (99.9%) was obtained from Strem. Deionized water was distilled from a MnO_4 -solution, and subsequently twice from a quartz still. All solutions were deaerated prior to use by flushing with Ar or N_2 . The quantitative analysis of the oxygen produced via reaction (2) was carried out with an "end-O-mess" model D instrument (Friedrichsfeld GmbH, Mannheim, West Germany). An inert carrier gas (N_2) removes the oxygen from the reaction vessel and leads it directly into the detection system. The calibration was performed by injecting varying amounts of O_2 in the degassed Ce^{4+} - and catalyst-free solution. With this method, the reproducibility of the data was shown to be better than 95% and the lower detection limit of the technique $10^{-7}\ M$. During the experiments the reaction mixture was stirred with the catalyst at a constant speed of 300 r.p.m. The stirring was interrupted

* Received June 21, 1979

** Prof. Dr. M. Grätzel, Institut de Chimie physique, EPFL-Ecublens, CH-1015 Lausanne

periodically to allow for removal of O_2 and spectroscopic analysis of the solution.

Results obtained are presented in Fig. 1 which shows the decrease in Ce^{4+} -concentration and the formation of O_2 as a function of time. At $20^\circ C$ the initial Ce^{4+} reduction rate is $16.3 \times 10^{-3} M/ltr/h$ which is about 16 times higher than that observed with PtO_2 under identical conditions. The rate decreases as the conversion to Ce^{3+} proceeds, the time law being first order with respect to Ce^{4+} concentration over almost the total reaction time. From a semilogarithmic plot, we obtain a rate constant of $3 h^{-1}$. Also in Fig. 1 is illustrated the influence of temperature on the catalytic activity of RuO_2 . At $50^\circ C$ the Ce^{4+} reduction rate is drastically increased, the rate constant being here $12 h^{-1}$. This result is particularly interesting as similar temperatures may prevail in solar energy devices.

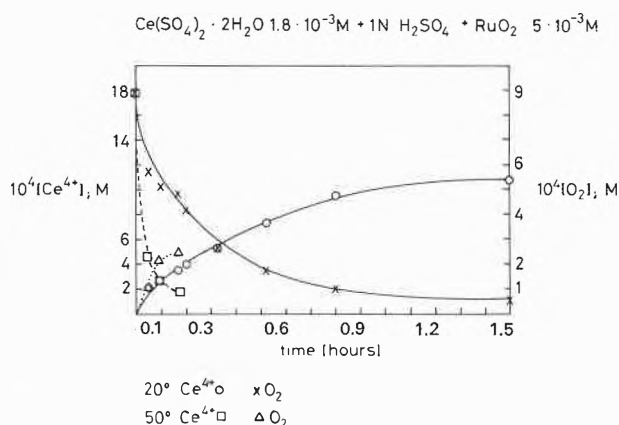


Fig. 1: Rate of oxygen evolution in Ceric sulfate IV dissolved in $1N H_2SO_4$ as a function of time.

- oxygen evolution in a $5 \times 10^{-3} M RuO_2$ catalyzed solution stirred at 300 RPM and $20^\circ C$
- × Ce^{4+} ion decrease in the same solution 300 RPM, $20^\circ C$
- △ oxygen evolution at $50^\circ C$, same solution, no stirring
- Ce^{4+} ion decrease in the same solution at $50^\circ C$, no stirring.

An augmentation of the reaction rate is also observed when the concentration of RuO_2 in the solution is increased. This effect is illustrated in Fig. 2 where spectral data obtained with solutions of $1.2 \times 10^{-2} M RuO_2$ are presented. Within a time interval of only 10 min., the Ce^{4+} absorption has disappeared and is replaced by the Ce^{3+} spectrum. Evidently, the increase in RuO_2 concentration improves the area of contact of the catalyst with the aqueous solution resulting in a higher efficacy. Extraordinary high O_2 evolution rates were obtained when colloidal dispersions of RuO_2 were employed as a redox catalyst. These effects will be described in a forthcoming publication.

The analysis of the gas evolved during the stirring process showed that O_2 is produced from the Ce^{4+} reaction with water. In fact from Fig. 1 it is seen that the oxygen formation occurs concomitantly with the conversion of Ce^{4+} into Ce^{3+} . The concentration ratio $r = \frac{-d(Ce^{4+})}{d(O_2)}$ should be 4 if reaction (2) proceeded quantitatively.

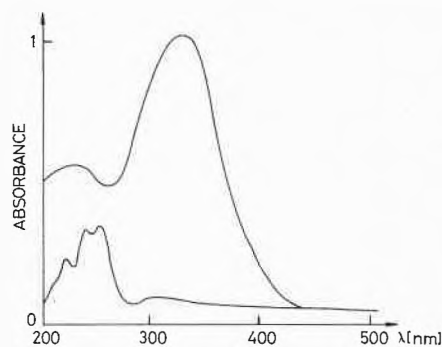
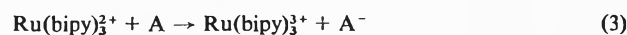


Fig. 2: Upper curve: spectrum of a $1.8 \times 10^{-3} M Ce^{4+}$ solution in $1N H_2SO_4$.

Lower curve: same solution as above, stirred 30 min. at 300 RPM with $1.2 \times 10^{-2} M RuO_2$ at $20^\circ C$.

In most of the experiments we found initially a higher r -value, i.e. around 6, that decreased to 4 during the course of the Ce^{4+} reduction process. The slight O_2 -deficiency found at the onset of the reaction can be attributed to chemisorption of O_2 on RuO_2 [4]. Taking this into account, it may be concluded that the oxidation of water is quantitative in the presence of redox catalyst. In order to ascertain the correctness of this interpretation, a series of blank experiments was performed. First, a Ce^{4+} solution in $1N H_2SO_4$ was stirred over a 24-hour period in the absence of catalyst. Practically, no depletion of Ce^{4+} and absolutely no O_2 formation was observed. Also, no O_2 could be detected after prolonged stirring of the catalyst in $1N H_2SO_4$ in the absence of Ce^{4+} . From these observations, it is inferred that the presence of both Ce^{4+} and RuO_2 is required in order that oxygen formation from water can take place. The role of the RuO_2 particles may be envisaged to be that of a defect electron storage system: through electron transfer from the catalyst to Ce^{4+} ions an anodic potential is imposed on these microelectrodes which is sufficiently positive to induce water oxidation. Under standard conditions, the free energy available to drive reaction (2) is $-200 mV$. Apparently, the very low over-voltage for O_2 -evolution on RuO_2 allows the redox process to occur quantitatively and at high speed. In the course of this investigation, it was found that water oxidation can also be achieved by oxidants other than Ce^{4+} . For example, the trivalent tri-bipyridine complex of ruthenium, $Ru(bipy)_3^{3+}$, in an aqueous solution of $pH 2$ in the presence of RuO_2 is reduced to the bivalent form, $Ru(bipy)_2^{2+}$, with simultaneous liberation of oxygen. This result is significant with regards to the eventual use of $Ru(bipy)_3^{3+}$ as the photoactive electron donor in a light energy conversion system. The excited state of this species can reduce certain electron acceptors [5], which in turn have the chemical potential to produce hydrogen from water:



Though the hydrogen formation usually does not

occur spontaneously, it may also be mediated by redox catalysts such as PtO_2 [6, 7], colloidal platinum [6, 8, 9] and gold [9]. Hence, through a combination of selective redox catalysts, cyclic water splitting may become feasible.

Acknowledgment:

This work was supported by the Swiss National Foundation under grant number 4.061.076.04.

We are also grateful to Ciba-Geigy Ltd., Basel, Switzerland, for financial aid.

Literature References

- 1 J. Kiwi and M. Grätzel: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 860.
- 2 H. H. Miles: *J. Electroanal. and Interf. Electrochem.*, **60** (1975) 84.
- 3 M. Pourbaix: *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris 1963.
- 4 J. T. Sommerfeld and G. Parravano: *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 102.
- 5 H. D. Gafney and A. W. Adamson: *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 8238.
R. C. Young, T. J. Meyer and D. G. Whitten: *ibid.*, **98** (1976) 286.
- 6 B. V. Koryakin, T. S. Dzhabier and A. E. Shilov: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **238** (1977) 620.
- 7 J. Kiwi and M. Grätzel: *Helv. Chim. Acta*, **61** (1978) 2720.
- 8 J. M. Lehn and J. P. Sauvage: *Nouveau J. Chim.*, **1** (1977) 449.
- 9 A. Morapour, E. Amouyal, P. Keller and H. Kagan: *Nouveau J. Chim.*, **2** (1978) 547.

Vortragsreferate

Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich 16. März 1979

Gedenkkolloquium für Prof. Gerold Schwarzenbach

Zahlreiche Freunde, Verehrer und Schüler folgten der Einladung der Dozenten des Laboratoriums für Anorganische Chemie mit einem Kolloquium des am 20. Mai 1978 verstorbenen Prof. G. Schwarzenbachs zu gedenken. Prof. Schwarzenbach war von 1955–1973 Vorsteher des Laboratoriums; er gilt als einer der bedeutendsten Anorganiker der jüngsten Vergangenheit (vgl. die Würdigungen in *Chimia* **28** [1974] 95 und **32** [1978] 269, sowie in *Helv. Chim. Acta* **61** [1978] 1946).

Das Gedenkkolloquium stand im Zeichen der internationalen Ausstrahlung von Schwarzenbachs Arbeiten in verschiedenste Gebiete. Der Vorsteher des Laboratoriums für anorganische Chemie, Prof. Walter Schneider, erinnerte in der Einleitung an die Bedeutung der Schwarzenbachschen Forschungsarbeiten für die heutige Chemie. Z.B. dürfte es heute wohl keinen Chemiker geben, dem die komplexometrische Bestimmung von Metallionen nach Schwarzenbach nicht vertraut wäre. In der Einleitung wurde auch die Ganzheit in Schwarzenbachs Schaffen hervorgehoben: Nicht die immer bessere, nur mit immer grösserem technischem Aufwand erreichbare Kenntnis von Einzelheiten war für ihn wichtig, sondern Zusammenhänge, der Blick fürs Ganze. Die Vorträge des Kolloquiums streiften denn auch so verschiedene Gebiete wie Strukturaufklärung, Reaktionskinetik bis hin zur bioanorganischen Chemie.

Der erste Referent, Prof. I. Grenthe, Vorsteher des Departements für anorganische Chemie an der Königlichen Technischen Hochschule in Stockholm, sprach über «Structural and Spectroscopic Studies of Complexes in the Solid State and in Solution». Zur Zeit, als sich Schwarzenbach der Komplexchemie zuwandte, war Prof. L. G. Sillen aus Stockholm der nächste Nachbar in diesem Gebiet, und der Gedankenaustausch zwischen Zürich und Stockholm blieb bis zum heutigen Tage rege. Während die Messung der Anlagerung von Liganden an metallische Zentren in den beiden Städten zur Perfektion getrieben wurde, blieb ein Problem ungelöst: Wie gross ist die Beteiligung des Lösungsmittels, z.B. Wasser, in der Koordinationssphäre eines Metallions? Diese Frage kann bei labilen Komplexen nicht mit präparativen Methoden beantwortet werden. Prof. Grenthe zeigte einen Weg zur Lösung dieser Probleme. Mit Röntgenographie der gelösten Phase und Vergleich mit Festkörperstrukturen ist es möglich, z.B. zwischen $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ und $[\text{HgCl}_3]^-$ zu unterscheiden. Diese Differenzierung wäre mit messender Komplexchemie nicht

möglich, ist aber sehr wichtig, wenn die Reaktivität eines Komplexes bestimmt werden soll.

Prof. D. W. Margerum, Vorsteher des Chemie-Departementes der Purdue Universität, USA, sprach als nächster über «Peptide Complexes of Copper (III) and Nickel (III)». Noch vor wenigen Jahren hätte ein Chemiker bei diesem Titel gestutzt, sind doch die angegebenen Oxidationszahlen recht ungewöhnlich. Hier liegt aber ein weiteres Beispiel für den grossen Einfluss der Koordinationssphäre auf die möglichen Zustände eines Metalls vor. Während eine Oxidation von Cu(II) zu Cu(III) in «gewöhnlicher» Umgebung allenfalls mit äusserst starken Oxidationsmitteln zu erreichen wäre, gelingt diese dank der Liganden, die Prof. Margerum verwendet hat (z.B. Triglycylglycinat) schon bei sehr milden Bedingungen. Vielleicht sind diese Reaktionen nicht schon früher entdeckt worden, weil die entsprechenden Cu(II)-Komplexe ein ungewohntes Verhalten zeigen: Die Reaktion läuft nur in Abwesenheit von Licht. Für den Chemiker, der gewohnt ist, seine Reaktionen mit Licht zu katalysieren, ist das auf den ersten Blick etwas befremdend. Die Konsequenzen für biologische Systeme könnten aber bedeutend sein. Prof. Margerum schloss nicht aus, dass Redoxpaare vom Typ Cu(III)/Cu(II) für Lebensvorgänge wichtig sind, stehen doch Peptidstrukturen wie er sie verwendet, der Natur reichlich zur Verfügung.

Abschliessend berichtete Prof. R. J. P. Williams, Universität Oxford GB, über «Complex Ion Chemistry in Biological Systems». Glaubt man an die gängige Evolutionslehre, dann ist es besonders eindrücklich, zu sehen, wie die Natur aus den vielen zur Verfügung stehenden Elementen ausgelesen hat. Die Spezialisierung wurde so weit getrieben, dass kaum je ein Element bei der Lösung einer bestimmten Aufgabe durch ein anderes ersetzt werden kann, und sei dieses noch so ähnlich. So haben Na^+ und K^+ völlig verschiedene Aufgaben in der Biologie, auch wenn sie chemisch mehr Gemeinsames als Trennendes haben. Prof. Williams sprach nun über die Rolle von Calcium und Magnesium in biologischen Systemen und zeigte, weshalb die beiden sonst sehr ähnlichen Metalle so verschiedene Funktionen haben. Beide sind zwar in der Natur in vergleichbaren Mengen vorhanden, die Aufnahme und die Wirkung eines Metalls ist aber von verschiedenen weiteren Faktoren abhängig: a) Die Bildung von Komplexen mit Liganden, die im Lebewesen vorhanden sind (Enzyme u.ä.). Massgebend dafür sind Komplexbildungskonstanten, wie sie in Schwarzenbachs Gruppe zu Hunderten gemessen worden sind. b) Die Kinetik der Bildung und des Zerfalls von solchen Komplexen. c) Die resultierende Struktur; denn selbst bei vergleichbaren Komplexstabilitäten können zwei Metalle völlig verschiedene

Strukturen in einem ausgedehnteren Liganden (z.B. Enzym) verursachen. Williams zeigte an einigen Beispielen, wie diese Faktoren bei Ca^{2+} und Mg^{2+} zusammenwirken und dazu führen, dass ausschliesslich Calcium als «Schalter» bei der Energiefreisetzung in Zellen verwendet wird.

Referent: I. Erni

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne

25. April 1979

Prof. G. Illuminati, Istituto di Chimica Organica, Università di Roma, Piazzale delle Scienze 5, 00185 Roma, Italia

Meisenheimer-Type Adducts from Heteroaromatic Substrates Pyrilium Salts

Cationic heteroaromatic substrates such as pyrylium ions exhibit a great tendency to form σ -adducts by the reaction with nucleophilic reagents. Except for the charge type, the reaction is analogous to the formation of Meisenheimer-type adducts as deriving from neutral nitro-substituted aromatic and heteroaromatic systems. Pyrylium salts are important compounds in view of their reactivity with nucleophiles, role in nature, use in syntheses and a number of applications, and Meisenheimer-type adducts therefrom are presumably the products of the primary interactions involved in a large part of their chemistry. Quantitative studies on the formation of such adducts are aimed at obtaining a better understanding of the factors involved in the dynamics of the reaction and, particularly, at comparing the behavior of widely different substrates ranging from aromatic to heteroaromatic substrates of all charge types.

Advances in the field were presented in connection with current studies of the reaction of pyrylium ions in the series of 4-R-2,6-diphenyl derivatives and their closest S- and N-analogues with methoxide ion in methanol. The assignment of the structures of the products is obtained by pmr spectrometry and uv spectrophotometry. The reaction can be monitored by the same techniques but being very fast it can be investigated quantitatively only by the stopped-flow method in very low concentrations of methoxide ion as generated in methanol solution by the addition of appropriate buffer systems. In general the reaction is the result of two main competing interactions, the formation of 4H- and 2H-pyran derivatives, but such decomposition reactions as the ring-opening of the 2H-pyran isomer ($\text{R} = \text{H}$) and the demethylation of the substrate ($\text{R} = \text{OMe}$) may further complicate the reaction picture.

For $\text{R} = \text{H}$, OMe the pyrylium ions display very high reactivities at both positions 2 and 4, the rate constants being in the orders of 5 to 8 powers of 10. The equilibrium constants are also very large, i.e., in the order of 10^6 M^{-1} or higher. There is noted a general, though not exact, correspondence between rates and equilibria. The 4H-isomers in both cases are formed under kinetic control. Then the 4H-adduct equilibrates with the 2H-isomer unless further decomposition ensues.

Comparison with semi-quantitative data for $\text{R} = \text{Ph}$ indicates that ipso-attack on a position occupied by a phenyl group involves a rate-depressing steric effect (F-strain) relative to H and OMe. Also, if allowance is made for the substituent effects, it appears that the 2H-pyran formation is favored by a somewhat greater stability relative to the 4H-isomer.

The S-analogues of the adducts for $\text{R} = \text{Ph}$ are of comparable stability. Their equilibrium is largely shifted towards their formation. In contrast, the equilibrium for the Ph-N-analogues appears to be completely shifted towards the related 1-phenyl pyridinium substrate. These effects of the heteroatom on the

equilibria do not necessarily imply a close correlation with reaction rates.

The reactivity data for $\text{R} = \text{H}$, OMe permit to obtain valuable new information on a long debated problem in trinitrobenzene chemistry concerning the factors affecting the reactivity at a given position as a function of the R substituent attached to it. The reactivity difference as measured by the $k_{\text{R}=\text{H}}/k_{\text{R}=\text{OMe}}$ ratio is markedly depending on the structure of the substrate. The main factors that are expected to affect such a ratio include F-strain, steric inhibition of resonance, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{X}$ conjugation, and the geminal dimethoxy effect. Whereas the former three are expected to be rate-depressing, the latter is rate-enhancing. All four factors may have a role with a trinitrobenzene substrate (1-R-2,4,6-trinitrobenzene). The high $k_{\text{H}}/k_{\text{OMe}}$ ratio (410) in this case is consistent with a fairly overcrowded molecule and implies appreciable steric interactions. With a dinitrothiophene substrate (2-R-3,5-dinitrothiophene) the steric effects are relieved to an appreciable extent, and the 0.4 value for $k_{\text{H}}/k_{\text{OMe}}$ presumably stands for a fortuitous balance between rate-depressing factors and the rate-enhancing geminal methoxy effect. Thus, the pyrylium system (4-R-2,6-diphenylpyrylium) is the only example whereby retardation of the methoxy derivative ($k_{\text{H}}/k_{\text{OMe}} = 36$) is exclusively caused by the C-OMe conjugation (ground state stabilization of the substrate) because steric effects are kept to a minimum (R flanked by hydrogen atoms).

Acknowledgements

The work described in this lecture was carried in the collaboration with Drs. F. Stegel and G. Doddi, and with the research students Mr. R. Aveta, Mr. S. Bersani, and Mrs. S. Fornarini for the fulfilment of their experimental thesis, at the Centro di Studio sui Meccanismi di Reazione (C.N.R. - Roma and University of Roma).

Summarized by the author

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

23. Mai 1979

Prof. Patrizio Gallone, Università di Genova

Le développement des anodes en titane activé pour l'électrolyse des chlorures alcalins: aperçu historique et perspectives futures

L'activation du titane par une couche microscopique d'oxydes mixtes à base de titane et de ruthénium, possédant une grande stabilité chimique outre des propriétés électrocatalytiques spécifiques pour la décharge du chlore, fut découverte en 1967, après de longues recherches conduites suivant des méthodes essentiellement empiriques. Les premières tentatives d'interprétation scientifique des propriétés de ces couches ont suivi longtemps après leur application pratique.

D'autre part, le titane lui-même, en tant que matériau structural de support de la couche catalytique, possède un ensemble de caractéristiques supérieures en ce qui concerne la conductibilité électronique, la passivité, les propriétés mécaniques et l'adhérence intime avec la couche catalytique, tandis que son prix d'achat et de fabrication est tel à permettre une solution satisfaisante du problème d'optimisation économique, qui doit considérer les frais d'investissement à côté de la dépense d'énergie par tonne de chlore produit. Par conséquent, cette découverte a marqué un tournant historique dans l'industrie du chlore et de la soude caustique, par rapport aux nouvelles perspectives que la découverte a rendues possibles dans les problèmes relatifs de génie électrochimique.

Autoreferat

Praxis, Technik

Experimental Investigation of the Vapour-Liquid Equilibrium of the Carbon Dioxide-Ammonia-Water System at Urea Synthesis Conditions



W. Durisch*



A. Buck**



S. M. Lemkowitz*



P. J. van den Berg*

Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH Zürich
Laboratory of Chemical Technology, Delft University of Technology

Abstract

The authors describe the experimental facilities and the experimental methods used in investigating the vapour-liquid equilibrium of the carbon dioxide-ammonia-water system at urea synthesis conditions. Measurements of the equilibrium concentrations of the co-existing phases are given in the temperature range of $160^{\circ}\text{C} \leq \vartheta \leq 180^{\circ}\text{C}$ and in the pressure range of $70 \text{ bar} \leq p \leq 145 \text{ bar}$ at $L = 2$ and $-0.6 \leq W \leq 0$. Thanks to the development of a new gas densimeter, a new gas sampling system and a new gravimetric ammonia analysis (based on Nessler-reagent) it was possible for the first time to determine the concentrations of the chemical constituents carbon dioxide, ammonia, water, urea, ammonium carbamate and biuret in the liquid phase.

1. Introduction

The vapour-liquid equilibrium of the chemically reactive ternary system carbon dioxide-ammonia-water at urea synthesis conditions (urea, ammonium carbamate and biuret are formed by chemical reactions in the liquid phase) is of fundamental importance for the development and technical-economic improvement of new processes for the industrial production of urea from ammonia and carbon dioxide. The phase equilibrium of the $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ system also is of scientific importance because this system exhibits complicated

phase behaviour including azeotropism, liquid-liquid and gas-gas immiscibility and critical phenomena.

However, because of great experimental difficulties, such as high temperatures, high pressures and corrosiveness of the liquid phase (synthesis solution) and because of the difficult chemical analyses, few studies exist in which the co-existing phases were analysed [1-4]. The most important of these studies was published by Kawasumi [3]. This study has been extensively discussed in more recent works of Lemkowitz et al. [5-16]. Lemkowitz et al. have performed bubble-, dew- and critical-point measurements of the carbon dioxide-ammonia-water system over a large temperature, pressure and composition range. Aside from the technical and scientific value of these measurements themselves, they were also used to establish a new phase model for the complete $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ system. In addition to this phase model, Lemkowitz et al. also published a simple empirical thermodynamic model [9] which describes their dew- and bubble-point measurements reasonably well in the temperature, pressure and composition range most important for the synthesis of urea from ammonia and carbon dioxide. The measurements and the thermodynamic model of Lemkowitz et al., however, suffer from a number of serious shortcomings. Firstly, only the concentrations of the components CO_2 , NH_3 and H_2O (in the sense of the phase rule) and not of the actual chemical constituents of the liquid and gaseous phase were determined. Secondly, no measurements of the composition of both, the liquid and the co-existing gaseous phase

* Dr. Ing. W. Durisch, Postdoctoral Fellow, Dr. ir. S. M. Lemkowitz and Prof. drs. P. J. van den Berg, Laboratorium voor Chemische Technologie, Technische Hogeschool Delft, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, Nederland

** Prof. A. Buck, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

(tie-lines) were performed. Thirdly, the thermodynamic model proposed by Lemkowitz et al. cannot describe the phase behaviour of the $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ system at high urea concentrations (initial molar urea to water ratio greater than one) in the liquid phase.

The purpose of this article is to extend the knowledge of the $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ vapour-liquid equilibrium into the region of high urea concentrations in the liquid phase. Measurements of the concentrations of the chemical constituents CO_2 , NH_3 , H_2O , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (urea), $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ (ammonium carbamate) and

$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ (biuret) in the liquid phase and of the components CO_2 , NH_3 and H_2O in the gaseous phase are given as a function of temperature, pressure and initial composition. The present article essentially reproduces in abbreviated form the most important experimental methods and results contained in the experimental part of the dissertation of Durisch [17]. In a following article a thermodynamic model will be presented which can describe the measurements given in this article as well as most of the dew- and bubble-point measurements of Lemkowitz et al.

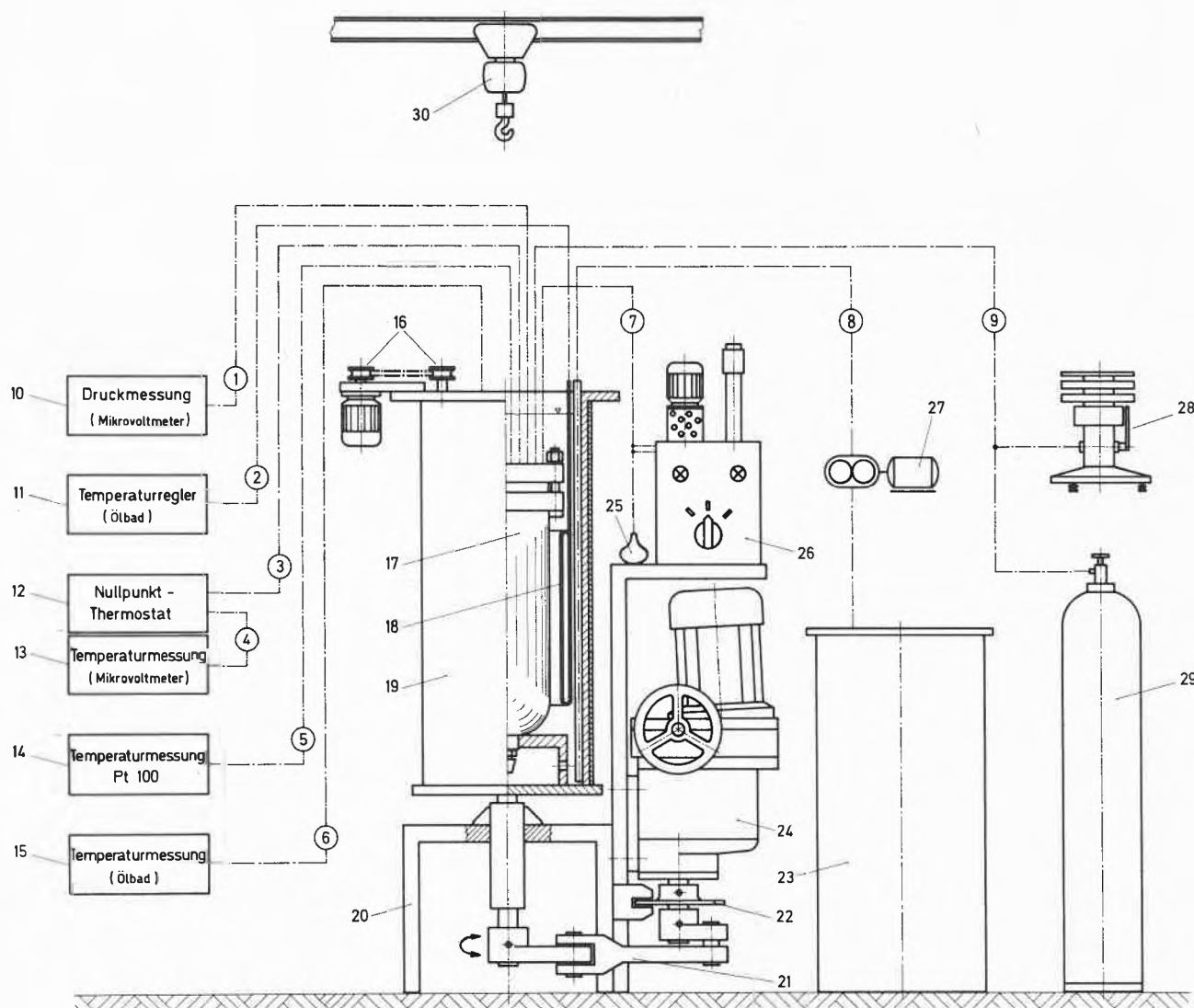


Fig. 1: The experimental facilities

- 1-6 electric measuring lines
- 7 liquid sampling line, AISI 316 and viton
- 8 silicon oil line
- 9 compressed-nitrogen line
- 10 microvoltmeter and supply to pressure transducer
- 11 temperature regulator
- 12 ice point cell
- 13-15 temperature indicating instruments
- 16 motor driven propeller mixer
- 17 autoclave, AISI 317L, inner volume approx. 0.0012 m³

- 18 heating element, regulated, 4 kW
- 19 cylindrical thermostat, rock wool isolated, capacity 0.04 m³
- 20 supporting construction
- 21, 22, 24 crank drive for turning motion
- 23 oil storage container, approx. 0.06 m³
- 25 liquid sampling rubber balloon
- 26 thermostat, capacity 0.009 m³
- 27 gear pump
- 28 piston gauge, 0 to 200 bar
- 29 compressed-nitrogen bottle, capacity 0.05 m³, 200 bar
- 30 electrically operated hoist

2. Experimental facilities

The experimental facilities used in this investigation are represented schematically in Fig. 1. The most important parts are a cylindrical thermostat 19, a high pressure, high temperature autoclave 17 and a motor driven crank drive 21, 22 and 24. The silicon oil (Rhodorsil 47 V100 ST) in the thermostat 19 was heated with the regulated electrical heating element 18 and stirred with the motor driven propeller mixer 16. The temperature of this oil bath was kept constant to within $\pm 0.1^\circ\text{C}$. The thermostat 19 in which the autoclave 17 is fastened is turnably-mounted on the base plate of the supporting construction 20. To achieve good mixing in the autoclave the thermostat 19 and the autoclave 17 were put into a periodic turning motion ($\pm 35^\circ$) around the autoclave's vertical axis by means of the above-mentioned crank drive. For the transport of the autoclave 17 (approx. 30 kg) from the thermostat 19 to its maintenance and filling holder the electrically operated hoist 30 was used. The liquid sampling line 7 represents a tube-in-tube heat exchanger which was supplied with hot silicon oil coming from the thermostat 26. With the gear pump 27 the silicon oil could be pumped from the thermostat 19 to the storage container 23 and vice versa. In Fig. 1 parts of the measuring devices are also shown, e.g., the dead weight piston gauge 28, the compressed-nitrogen bottle 29, the ice point cell 12, some temperature indicating instruments, etc.

A more detailed representation of the high pressure section and of particular constructive elements, the so-called phase equilibrium apparatus, is shown in Fig. 2. This apparatus consists essentially of the autoclave body 1 and its cover 7, the gas sampling valve 12, the liquid sampling valve 16, the pressure transducer 17, the gas sampler 14 and the densimeter 8. During the phase equilibrium experiments all these parts were completely immersed in hot silicon oil. The temperature in the autoclave was measured with the platinum resistance thermometer 5 which was protected from corrosion by a closed titanium tube 6. The temperature in the autoclave could also be measured by means of the gold plated thermocouple 4. To increase the mixing effect in the autoclave while shaking it with the above-mentioned crank drive, a baffle 3 from titanium was mounted on its cover. To avoid any oil contamination of the liquid and gas samples modified diaphragm valves were used. The main modifications were the use of valve seats consisting of tantalum and valve cones made of silicon nitride (Si_3N_4). These modifications were required because of the strong corrosiveness of the liquid and condensing vapour which were produced during the phase equilibrium experiments. An electro-deposited layer of gold of 0.1 mm thickness protected the inner part (especially the membrane of 0.7 mm thickness) of the pressure sensor 17 from corrosive attack. Not only the pressure sensor 17,

but also the gas sampler 14 were surrounded with oil-tight housings. Both the sampling valves and the pressure sensor are described in more detail in a previously published article [18].

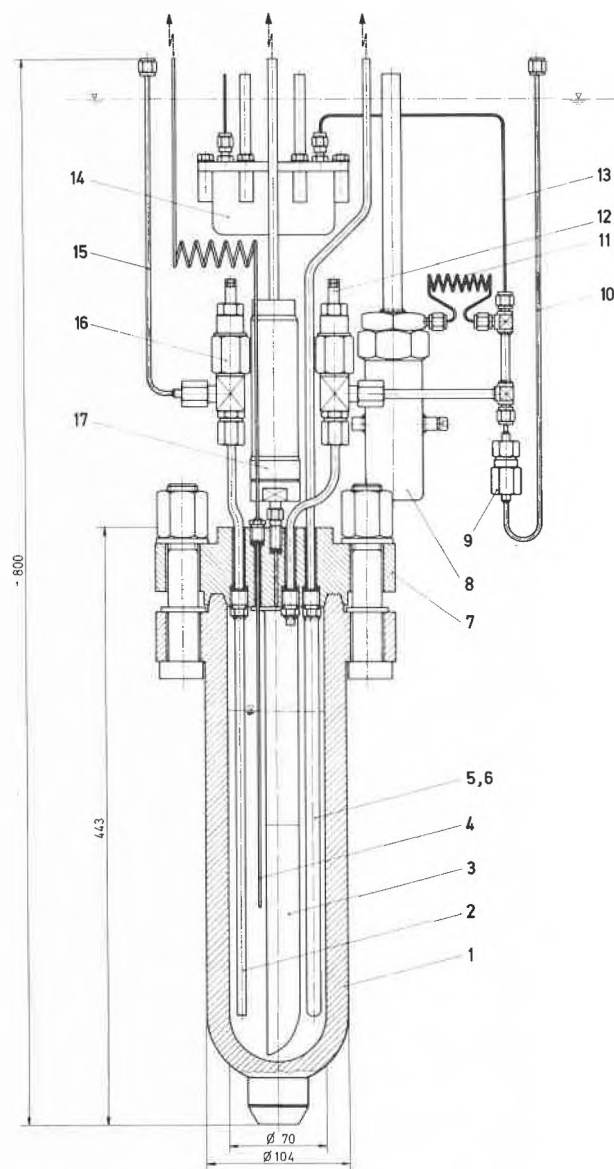


Fig. 2: The phase equilibrium apparatus

- 1 autoclave body, AISI 317 L
- 2 liquid sampling dip pipe, AISI 316
- 3 baffle made of titanium
- 4 gold-plated chromel-alumel thermocouple
- 5 platinum resistance thermometer, contained in 6
- 6 bottom-side closed tube, titanium
- 7 autoclave-cover, AISI 317 L
- 8 densimeter in oil-tight housing
- 9 check valve with sapphire ball and Teflon O-ring
- 10 compressed-nitrogen feed line
- 11 flexible high pressure line, AISI 316
- 12 gas sampling valve, membrane-type, modified
- 13 silver capillary tube
- 14 gas sampler in oil-tight housing
- 15 liquid sampling line, AISI 316
- 16 liquid sampling valve, membrane-type, modified
- 17 strain gauge pressure transducer in oil-tight housing

3. Experimental methods

After cleaning the autoclave with demineralized water and drying it with compressed air a weighed amount of reagent grade urea (Merck, Art. 8487) was introduced into the autoclave body. A volumetrically determined amount of demineralized water was then added. The amount of urea and water varied, respectively, within 200 to 800 g (accuracy 0.1 g) and 30 to 150 g (accuracy 0.1 g), according to the chosen values of the initial composition and the loading density. Urea and water were chosen as starting materials for the experiments not only because of the simple filling techniques but also because this method provided the easiest way to simulate synthesis conditions with high urea concentrations in the liquid phase. Following the filling procedure, the autoclave cover, the sampling valves and sampling lines were cleaned and dried in the above-mentioned manner. The autoclave was then closed with its cover to which the densimeter and gas sampler were fastened. Using the electrically operated hoist the complete phase equilibrium apparatus was transferred to the thermostat and completely immersed in pre-heated silicon oil. After three hours of shaking the autoclave, the chosen temperature and approx. 97% of the equilibrium pressure were reached. The reacting mixture (carbon dioxide, ammonia, etc. are being formed) was then left unshaken during 7 to 20 hours so that the liquid and gas volumes could be determined according to the method of *Kawasumi* [3]. (These volumes were required for the application of mass balance equations to the vapour-liquid equilibrium.) After this period the temperature of the liquid phase, the vapour-pressure and the vapour density were measured. In order to carry out chemical analyses gas and liquid samples were taken. The gas sampling was carried out by enclosing small amounts (1 to 2 mg) of vapour in silver capillary tubes. Liquid samples were collected in cold water contained in rubber balloons and Nessler-reagent contained in a polyethylene pail.

4. Methods of measurement

To measure the vapour pressure in the autoclave a piston gauge (*Haenni*, Fig. 713), a strain gauge pressure transducer (*Bell and Howell*, type 4-326-L125) and a microvoltmeter (*Newport* 2400 A/S) were used. The measurement method operated according to the compensation principle. To produce the reverse pressure compressed nitrogen was used. The sensitivity of the null indicator (microvoltmeter) was 0.2 mV/bar. The inaccuracy of the measured pressure was less than 0.05%. The measured vapour pressures were in general reproducible to within $\pm 0.3\%$. More detailed information concerning this pressure measurement method and the vapour pressure measurements is found in [18]. For the measurement of the liquid phase temperature a platinum resistance thermometer (*Mettler* TM 15)

and a chromel-alumel thermocouple were used. Both measurement instruments were calibrated at the Swiss Federal Bureau of Measures and Weights. The maximum uncertainty was estimated to be $\pm 0.2^\circ\text{C}$ for the platinum resistance thermometer and $\pm 0.1^\circ\text{C}$ (of the IPTS-68) for the chromel-alumel thermocouple. The density of the gaseous phase was measured with a specially developed high pressure densimeter working according to the same principle as the well known glass pycnometer for the measurement of liquid densities. A detailed description of this densimeter and the gas density measurements is given in [19]. The knowledge of the gas density was required for the application of mass balance equations to the vapour-liquid equilibrium. The balance equations and their use are found in [20] and [21]. The quantitative chemical analysis of the components carbon dioxide, ammonia and water in the gaseous phase was reduced to the classical elemental-analysis. Gas samples enclosed in silver capillary tubes were transferred to the analytical unit of an automatic CHN-analyzer of Carlo Erba (type 1104) and analyzed for their content of carbon, hydrogen and nitrogen. From the results of these elemental analyses the concentrations of the gaseous components, carbon dioxide, ammonia and water, could be calculated according to the equations given in [20]. Error estimates for these concentrations showed that for a typical gas mixture of 55 mole-% CO_2 , 41 mole-% NH_3 and 4 mole-% H_2O , the absolute errors were 0.1 mole-%, 0.1 mole-% and 0.2 mole-%, respectively. It should be mentioned that five samples were taken from each batch experiment and that each experiment was repeated five times; i.e., for every chosen temperature, initial molar ammonia to carbon dioxide ratio (L), initial molar water to carbon dioxide ratio (W) and loading density (grams of urea-water mixture per cubic centimeter of autoclave volume), 25 gas samples were analysed. For the introduction of the gas samples (contained in silver capillary tubes) into the analytical unit, a specially developed sample feeder was used [17]. The urea concentration in the liquid phase was measured according to the well known xanthidrolmethod, whose accuracy was considerably improved by developing a new analysis procedure [17]. Error estimates showed that using this procedure the weight fraction of urea in the liquid phase could be determined to within $\pm 0.3\%$ relative. It should also be mentioned that of the diluted liquid phase, contained in the sampling balloon, four samples were analysed for urea. The weight fraction of urea in the liquid phase, calculated from the mean value of the mentioned four analyses, was reproducible to within $\pm 0.6\%$ relative. The quantitative chemical analysis of the biuret in the liquid phase was carried out according to the method presented in [22]. This method is based on the separation of the copper-biuret complex with the aid of an anion exchanger, followed by titration of the bound copper with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA).

From the results of this analysis, which was carried out twice, the weight fraction of biuret in the liquid phase could be determined. Due to the small concentration of biuret in the liquid phase (the weight fraction was in all experiments less than 0.009) and due to the complicated analysis method, the uncertainty of the biuret concentration was as high as $\pm 10\%$ relative. A new gravimetric analysis method [21], based on Nessler-reagent, was applied for the determination of the free and ionically bounded $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ -ammonia in the liquid phase. The accuracy of this analysis method was estimated to be approx. $\pm 2\%$ relative. This analysis was also repeated three to seven times in order to obtain a reasonably accurate mean value. From the results of all the above mentioned chemical analyses and the application of the mass balance equations to the vapour-liquid equilibrium, the values of the mole fractions of the *chemical constituents* in the liquid phase, namely carbon dioxide, ammonia, water, urea, ammonium carbamate and biuret, were determined according to the calculation method given in [20] and [21].

5. Measuring results

The most important results obtained using the methods described above are presented in the following tables in which the analyses results are ordered in terms of pressure, temperature and the initial compositions, L and W . For all the experiments (approx. 220) urea and water were used as starting materials; i.e., the initial molar ammonia to carbon dioxide ratio, L , was two in all experiments. It can be shown that for initial mixtures of urea-water, the molar water to carbon dioxide ratio, W , has to be calculated according to $W = W_a - 1$, where W_a is the initial molar ratio of water to urea. In all experiments W_a was within 0.4 to 1; i.e., W was always negative or zero. In this article only the measuring results at a loading density of 0.53 g/cm^3 are presented. The value of 0.53 g/cm^3 was chosen in order to compare the following results with previously published data [4]. For measuring results at other loading densities the reader is referred to [17]. In the following tables y_1 , y_2 and y_3 denote the mole fractions of carbon dioxide, ammonia and water in the gaseous phase. For the mole fractions of the chemical constituents in the co-existing liquid phase the following symbols are used: carbon dioxide x_1 , ammonia x_2 , water x_3 , urea x_4 , ammonium carbamate x_5 and biuret x_6 .

Table 1: The composition of the gaseous phase at 160°C

72.5 bar	78.8	81.2	83.1	85.2	86.1
$W = -0.60$	-0.45	-0.375	-0.30	-0.15	-0.00
$y_1 =$	0.632	0.628	0.622	0.617	0.611
$y_2 =$	0.367	0.365	0.367	0.370	0.369
$y_3 =$	0.001	0.007	0.011	0.013	0.020

Table 2: The composition of the gaseous phase at 170°C

91.5 bar	100.7	103.8	106.4	109.9	111.8
$W = -0.60$	-0.45	-0.375	-0.30	-0.15	-0.00
$y_1 =$	0.602	0.589	0.587	0.586	0.579
$y_2 =$	0.386	0.393	0.395	0.396	0.389
$y_3 =$	0.012	0.018	0.018	0.018	0.032

Table 3: The composition of the gaseous phase at 180°C

113.7 bar	123.0	131.3	135.1	138.8	143.1
$W = -0.60$	-0.50	-0.375	-0.30	-0.20	-0.00
$y_1 =$	0.573	0.568	0.553	0.547	0.546
$y_2 =$	0.410	0.419	0.414	0.422	0.421
$y_3 =$	0.017	0.013	0.033	0.031	0.033

Table 4: The composition of the liquid phase at varying temperature and varying molar water to carbon dioxide ratio, W , at $L = 2$

$\vartheta =$	160°C	170	170	170	180
$W =$	-0.375	-0.60	-0.375	-0.00	-0.375
$x_1 =$	0.021	0.028	0.014	0.025	0.022
$x_2 =$	0.177	0.202	0.187	0.205	0.228
$x_3 =$	0.165	0.081	0.167	0.281	0.158
$x_4 =$	0.448	0.572	0.455	0.287	0.448
$x_5 =$	0.188	0.114	0.176	0.202	0.142
$x_6 =$	0.001	0.003	0.001	0.000	0.002

Table 5: The weight fractions of urea w'_4 and biuret w'_6 in the liquid phase at varying temperature and varying molar water to carbon dioxide ratio, W , at $L = 2$

$\vartheta =$	160°C	160	160	160	160	160
$W =$	-0.60	-0.45	-0.375	-0.30	-0.15	-0.00
$w'_4 =$	0.677	0.591	0.553	0.512	0.444	0.386
$w'_6 =$	0.0059	0.0036	0.0026	0.0017	0.0005	0.0004
$\vartheta =$	170°C	170	170	170	170	170
$W =$	-0.60	-0.45	-0.375	-0.30	-0.15	-0.00
$w'_4 =$	0.691	0.609	0.569	0.533	0.464	0.404
$w'_6 =$	0.0063	0.0026	0.0032	0.0015	0.0016	0.0007
$\vartheta =$	180°C	180	180	180	180	180
$W =$	-0.60	-0.50	-0.375	-0.30	-0.20	-0.00
$w'_4 =$	0.704	0.650	0.586	0.549	0.503	0.422
$w'_6 =$	0.0068	0.0051	0.0045	0.0027	0.0017	0.0012

6. Discussion and conclusions

The Tables 1 to 3 show that at a constant temperature, at $L = 2$ and at a loading density of 0.53 g/cm^3 the vapour pressure and the concentration of water in the gaseous phase increase with increasing initial molar ratio of water to carbon dioxide, whereas the concentration of carbon dioxide slightly decreases and the concentration of ammonia remains almost constant.

The increasing water concentration in the gaseous phase is a direct consequence of the increasing amount of water in the initial water-urea mixture (water is more volatile than urea). Concerning the water concentration, it should be mentioned that *Kawasumi* [3] and *Rathgeb* [4] found much higher values (up to five times higher) than in this work. However, *Lemkowitz* [10] calculated from his thermodynamic model (based on his dew- and bubble-point measurements and the conversion formula of *Mavrovic* [23]) water concentrations which are systematically 2 to 3 mole-% absolute lower than those of *Kawasumi*. Furthermore, the large scatter of *Rathgeb's* water concentrations in the gaseous phase and the peculiar course of his ammonia and carbon dioxide concentrations in the gaseous phase indicate that *Rathgeb's* water concentrations are not reliable. Concerning the water concentrations given in this article, it should also be mentioned that these concentrations represent the concentrations of the component (and not constituent) water; i.e., negative-water containing constituents, such as urea and isocyanic acid, lead to a component concentration which is lower than the actual constituent concentration [12, 13, 17]. More about this negative-water containing constituents will be found in a following article. From Table 4 and 5 it is seen that at a constant temperature,

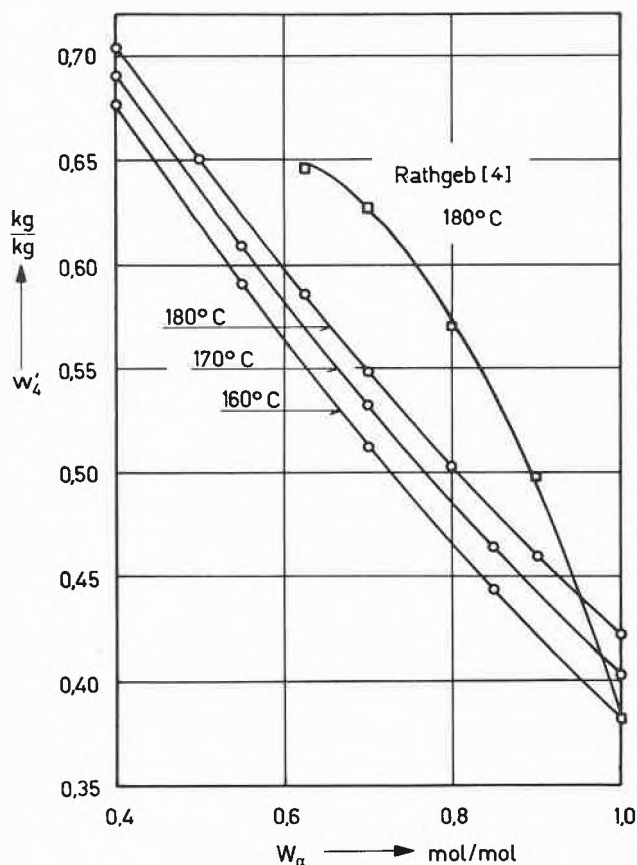


Fig. 3: The urea concentration in the liquid phase at varying temperature and varying molar water to urea ratio at $L = 2$ and a loading density of 0.53 g/cm^3 .

at $L = 2$ and at a constant loading density of 0.53 g/cm^3 the urea concentration in the liquid phase decreases considerably with increasing initial molar water to carbon dioxide ratio. This fact is well known from industrial urea synthesis, in which the amount of recycled water is kept as low as possible. From Table 5 it is also seen that the biuret concentration in the liquid phase strongly increases with increasing urea concentration in the liquid phase, which is also an established fact in urea synthesis. In Figure 3 the urea concentrations in the liquid phase at varying temperature and varying initial composition at a loading density of 0.53 g/cm^3 are graphically represented. For comparisons this Figure also contains *Rathgeb's* data at 180°C . His urea concentrations are in general higher than the values given in this article. A possible reason for this deviation might be that *Rathgeb* did not await the equilibrium. (He also started from urea-water mixtures but only waited approx. 5 hours before taking samples.) Concerning the new urea process proposed by *Buck* and *Rathgeb* [24, 25], which is characterized by a water-removing gas recycle (to obtain a negative initial molar water to carbon dioxide ratio and thus a higher urea yield), the data in this article show that it will hardly be possible to strip a water-rich gaseous phase from a urea-rich liquid phase. This fact will probably lead to a very complex optimization problem, which complicates the economic evaluation of this new urea process.

7. Zusammenfassung

Es werden Versuchseinrichtungen und Experimentiermethoden beschrieben zur Untersuchung des Siedegleichgewichts des Systems Kohlendioxid/Ammoniak/Wasser unter Harnstoffsynthese-Bedingungen. Messergebnisse werden mitgeteilt im Temperaturbereich von 160 bis 180°C , im Druckbereich von 70 bis 145 bar bei einem anfänglichen molaren Ammoniak zu Kohlendioxid-Verhältnis von zwei und variierendem (negativem) anfänglichen molaren Wasser zu Kohlendioxid-Verhältnis. Dank der Entwicklung eines Hochdruck-Gaspyknometers, einer neuen Gasproben-Entnahmetechnik und einer neuen gravimetrischen Ammoniak-Analysenmethode gelang erstmals die Bestimmung der Konzentrationen der Stoffe: Kohlendioxid, Ammoniak, Wasser, Harnstoff, Ammoniumcarbammat und Biuret in der flüssigen Phase (Harnstoffschmelze).

References

1. B. A. Bolotov, A. N. Popova and Yu. K. Sokolova: The synthesis of urea from ammonia and carbon dioxide in the presence of excess ammonia. *Khim. Prom.* 14 (1937) 9, 631.
2. B. A. Bolotov and V. R. Leman: The partial pressure of ammonia, carbon dioxide and water over aqueous solutions of ammonia and ammonium carbamate at 140 – 200°C . *Khim. Prom.* 17 (1940) 7, 25.
3. S. Kawasumi: Equilibrium of the CO_2 – NH_3 –Urea– H_2O System under High Temperature and Pressure. II. Liquid-

- Vapor Equilibrium in the Loading Mole Ratio of 2NH_3 to CO_2 . Bull. Chem. Soc. Japan 25 (1952) 227. III. Effect of Water Added on Liquid-Vapor Equilibrium. Bull. Chem. Soc. Japan 26 (1953) 218. V. Liquid-Vapor Equilibrium in the Presence of Excess Ammonia or Carbon Dioxide. Bull. Chem. Soc. Japan 27 (1954) 254.
- 4 K. Rathgeb: Untersuchung des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichts $\text{CO}_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O--Urea}$. Diss. ETH Nr. 4971, Zürich 1973.
 - 5 S. M. Lemkowitz, J. Goedegebuur and P. J. van den Berg: Bubble-Point Measurements in the Ammonia-Carbon Dioxide System. J. Appl. Chem. Biotechnol. 21 (1971) 229.
 - 6 S. M. Lemkowitz, M. G. R. T. de Cooker and P. J. van den Berg: Some Fundamental Aspects of Urea Technology. Paper read before the Fertiliser Society in London on the 14th December, 1972. Published as Proceedings No. 131 of The Fertiliser Society, 115 pages.
 - 7 S. M. Lemkowitz, M. G. R. T. de Cooker and P. J. van den Berg: Some Fundamental Aspects of Urea Technology. Supplement (written contributions) to the Proceedings No. 131 of The Fertiliser Society, Alembic House, 93 Albert Embankment, London SE1 7TU. Published in 1973.
 - 8 S. M. Lemkowitz, J. Zuidam and P. J. van den Berg: Phase Behaviour in the Ammonia-Carbon Dioxide System at and above Urea Synthesis Conditions. J. Appl. Chem. Biotechnol. 22 (1972) 727.
 - 9 S. M. Lemkowitz, M. G. R. T. de Cooker and P. J. van den Berg: An Empirical Thermodynamic Model for the Ammonia-Water-Carbon Dioxide System at Urea Synthesis Conditions. J. Appl. Chem. Biotechnol. 23 (1973) 63.
 - 10 S. M. Lemkowitz: Phase and Corrosion Studies of the Ammonia-Carbon Dioxide-Water System at the Conditions of the Hot Gas Recirculation Process for the Synthesis of Urea. PhD Thesis, Delft University of Technology, the Netherlands, 1975.
 - 11 S. M. Lemkowitz and P. J. van den Berg: Concerning the thermodynamic description of the urea synthesis solution. Letter to the editor, Delft Progr. Rep., Series A: Chemistry and physics, chemical and physical engineering, 1 (1976) 159.
 - 12 S. M. Lemkowitz, G. A. M. Diepen and P. J. van den Berg: A Phase Model for the Gas-Liquid Equilibria in the Ammonia-Carbon Dioxide-Water-Urea System in Chemical Equilibrium at Urea Synthesis Conditions. I. Theory. J. Appl. Chem. Biotechnol. 27 (1977) 327.
 - 13 S. M. Lemkowitz, E. Vet and P. J. van den Berg: A Phase Model for the Gas-Liquid Equilibria in the Ammonia-Carbon Dioxide-Water-Urea System in Chemical Equilibrium at Urea Synthesis Conditions. II. Experimental Verification. J. Appl. Chem. Biotechnol. 27 (1977) 335.
 - 14 S. M. Lemkowitz, P. Verbrugge and P. J. van den Berg: A Phase Model for the Gas-Liquid Equilibrium in the Ammonia-Carbon Dioxide-Water-Urea System in Chemical Equilibrium at Urea Synthesis Conditions. III. Comparison of the Phase Model with an Empirical Thermodynamic Model. J. Appl. Biotechnol. 27 (1977) 349.
 - 15 S. M. Lemkowitz, J. C. van Erp and P. J. van den Berg: Dew-Point Measurements of Ammonia-Water-Carbon Dioxide Mixtures at Urea Synthesis Conditions. Delft Progr. Rep., Series A: Chemistry and physics, chemical and physical engineering, 3 (1978) 83.
 - 16 J. N. Broers, S. M. Lemkowitz and P. J. van den Berg: Densities of Urea-Ammonia-Water-Carbon Dioxide Solutions in Chemical Equilibrium at and above Urea Synthesis Conditions. J. Appl. Chem. Biotechnol. 25 (1975) 769.
 - 17 W. Durisch: Experimentelle und thermodynamische Untersuchung des Siedegleichgewichts des Systems $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ unter Harnstoffsynthese-Bedingungen. Diss. ETH Nr. 6238, June 1978, 210 pages, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, CH-8092 Zürich. Available on request.
 - 18 W. Durisch, A. Buck und J. Luder: Der Gleichgewichtsdruck des Systems $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ bei Harnstoffsynthese-Bedingungen. Chimia 31 (1977) 296.
 - 19 W. Durisch and P. J. van den Berg: Die Dichte gasförmiger Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser-Gemische unter Harnstoffsynthese-Bedingungen. Chimia 33 (1979) 200.
 - 20 W. Durisch und A. Buck: Zusammensetzung und Dichte der Harnstoffschmelze und der koexistierenden Gasphase. Chimia 29 (1975) 436.
 - 21 W. Durisch und A. Buck: Die gravimetrische Ammoniakanalyse mit Nessler's Reagenz und ihre Anwendung zur quantitativen Analyse der Harnstoffschmelze. Chimia 31 (1977) 414.
 - 22 J. J. Geurts, J. E. van Stelle and E. G. Brinkmann: Determination of Biuret in Urea and Mixed Fertilizers. Anal. Chim. Acta 41 (1968) 113.
 - 23 I. Mavrovic: Find equilibrium urea yield. Hydrocarbon Processing 50 (1971) 161.
 - 24 A. Buck: Verfahren zur Gewinnung von Harnstoff. Deutsche Offenlegungsschrift 2 314 148, 1973.
 - 25 A. Buck and K. Rathgeb: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Harnstoff. Deutsche Offenlegungsschrift 2 438 685, 1975.

Wasserelektrolyse – Entwicklung neuer Konzepte zur Wasserstoff-Erzeugung

A. Menth, R. Müller und S. Stucki *

Wasserstoff ist der sauberste und leichteste Brennstoff, den es überhaupt gibt. Wasserstoff kommt in der Natur im wesentlichen nur an Sauerstoff im Wasser oder an Kohlenstoff in z. B. Erdöl, Erdgas gebunden vor.

Wasserstoff wird seit Anfang dieses Jahrhunderts in grossen Mengen als industrieller Rohstoff verwendet. Die wichtigsten Wasserstoffverbraucher sind die Hersteller von Kunstdünger (Ammoniaksynthese), die Erdölraffinerien und die Metallindustrien. Heutzutage werden auf der ganzen Welt etwa $2,7 \times 10^{11}$ Nm³, bzw. 24 Mio t Wasserstoffgas pro Jahr verbraucht. Die wichtigste und gleichzeitig heute billigste Methode zur Herstellung von Wasserstoff basiert auf der Reaktion von fossilen Brennstoffen mit Wasser bei höheren Temperaturen (steam-reforming).

*Dr. A. Menth, Dr. R. Müller und Dr. S. Stucki, Brown Boveri Forschungszentrum, Dättwil/Baden (Schweiz)

Die Autoren sind Mitarbeiter der Gruppe Magnetische Werkstoffe

Die zunehmende Verknappung und Verteuerung der fossilen Primärenergie (Kohle, Öl, Erdgas) wird in Zukunft Verfahren

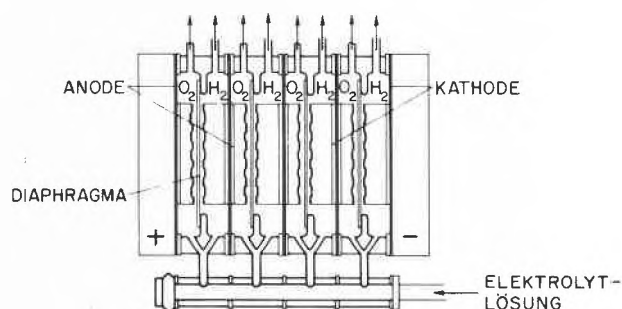


Abb. 1: Schema einer Wasser-Elektrolysezelle mit flüssigem Elektrolyten.

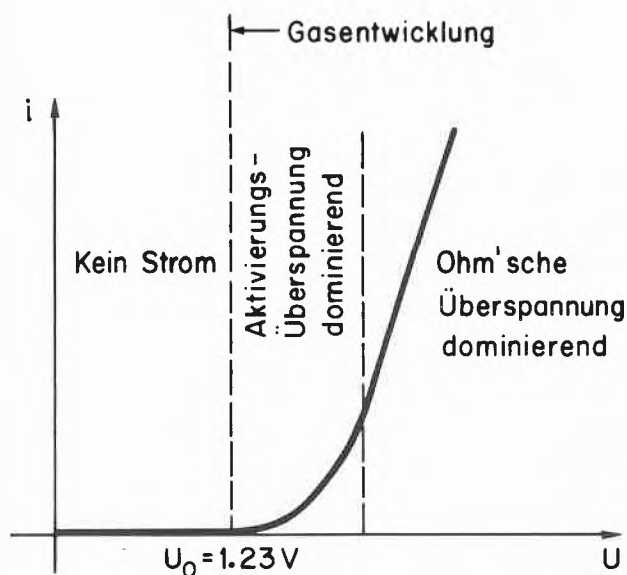


Abb. 2: Strom-Spannungskennlinie einer Wasser-Elektrolysezelle.

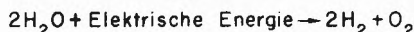
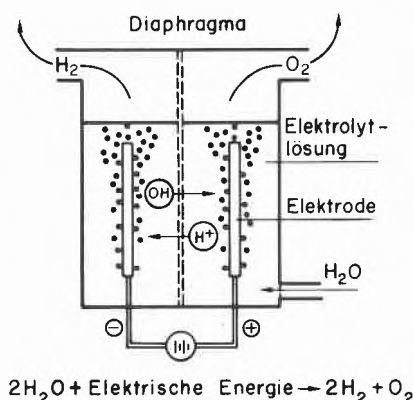


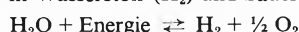
Abb. 3: Industrieller Wasserelektrolyseur nach dem Filterpressbauprinzip mit flüssigen Elektrolyten.

Jahresbericht 1978 der ETH Zürich

Prof. Dr. Heinrich Ursprung, Präsident der ETH Zürich, hielt an der Pressekonferenz vom 19. Juni 1979 folgendes Einführungsreferat:

Wenn man landläufig von Planung spricht, hat man meist Wachstumskurven vor Augen, Kurven, die den Verlauf finanzieller Mittel, Personalstellen oder Nutzflächen in Gebäuden darstellen. Im Hochschulwesen werden zu solchen Mittelplanungen auch Prognosen über mutmassliche Studentenzahlen graphisch dargestellt. Das Aufstellen solcher Kurvenscharen an der ETH Zürich ist aus verschiedenen Gründen nicht interessant. Einmal nehmen unsere Studentenzahlen nicht erheblich zu, und zum anderen ist das vielgeforderte Wachstum Null an der ETH längst zur Wirklichkeit geworden. Wir leben seit bald fünf Jahren mit dem Personalstopp, die Bautätigkeit ist weitgehend zum Stillstand gekommen und unsere finanziellen Mittel nehmen nur sehr unbedeutend zu. Unter der scheinbar ruhigen Oberfläche der konstanten Studentenzahlen brodelt es aber weiterhin, was die Entwicklung der einzelnen Fachabteilungen betrifft. 1950 machten unsere Bauingenieure über 17% der Studierenden der ETH aus, im letzten Jahr waren es unter 5%. Der Anteil der Chemiker ist von 12% auf etwas über 5% gesunken, jener der Landwirte aber

zur Wasserstofferzeugung konkurrenzfähig machen, die von nichtfossiler Energie ausgehen, wie z. B. Wasserkraft, Kern- oder Sonnenenergie. Diese Primärenergien können nach der folgenden chemischen Reaktionsgleichung zur Spaltung von Wasser (H_2O) in Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) ausgenutzt werden.



Wie durch die Pfeile angedeutet wird, kann die Reaktion in beiden Richtungen ablaufen. Unter Aufwendung von Energie wird aus Wasser Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt. Diese Energie wird beim Verbrennen von H_2 und O_2 zu H_2O wieder freigesetzt. Die Energie kann in Form von Wärme (thermo-chemische Prozesse: Thermolyse), elektrischer Energie (elektrochemische Prozesse: Elektrolyse) oder Strahlung (photochemische Prozesse: Photolyse) dem Wasser zugeführt werden.

Ausblick

Heute werden nur etwa 1% des Wasserstoffs elektrolytisch erzeugt. Systemstudien auf der Basis laufender Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zeigen, dass die Elektrolyse das Potential aufweist, elektrische Energie wirkungsvoll in den speicher- und transportierbaren Rohstoff Wasserstoff für die Industrie umzuwandeln. Die heutigen Entwicklungen fortgeschrittener Elektrolyse-Konzepte und Anlagen werden eine Alternative zur Wasserstoffherzeugung aus fossilen Brennstoffen ergeben. Die Möglichkeit der Ausnutzung der elektrischen Energie zu Schwachlastzeiten und die Erschliessung von Wasserenergie reserven in abgelegenen Gebieten wird, insbesondere bei zunehmenden Preisen fossiler Brennstoffe, einen grösseren Anteil der elektrolytischen H_2 -Erzeugung bewirken. Wasserstoff kann als Zusatz zu Erdgas, als Ersatz für fossile Brennstoffe oder als Treibstoff in Verbrennungsmotoren für Fahrzeuge und Gasturbinen verwendet werden. Wasserstoff kann zur Erzeugung von elektrischer Spitzenlastenergie verwendet werden. z. B. in Brennstoffzellen.

Der Übergang zu einer Wasserstoffwirtschaft, d. h. den Ersatz fossiler Brennstoffe wie Öl und Erdgas im grossen Stil, hätte einen gewaltigen Bedarf an Wasserstoff zur Folge und kann nur im Zusammenhang mit einem Energie-Gesamtplan gesehen werden, in dem neben Elektrizität und Wasserstoff auch die Abwärme von thermischen Energiewerken mit ausgenutzt werden. Verschiedene Szenarien sind dazu in letzter Zeit aufgestellt und diskutiert worden. Die Vielzahl unsicherer Parameter, die darin eingehen, lassen eine Prognose über den Anteil, welchen Wasserstoff als Energieträger darin einnehmen wird, heute noch nicht zu.

von 5% auf 12% angestiegen. Diese zum Teil von Jahr zu Jahr ausserordentlich starken Schwankungen der Studentenzahlen der verschiedenen Studienrichtungen, bringen in eine Zeit des Wachstums Null – ganz besonders in eine Zeit des Personalstopps – aussergewöhnlich schwierige Probleme. Es bleibt uns praktisch nichts anderes übrig, als jede freiwerdende Assistenz daraufhin zu prüfen, ob ihre Wiederbesetzung im angestammten Fachgebiet noch vertretbar sei, oder ob nicht eher eine Umgruppierung in ein anderes Fachgebiet vorzunehmen wäre. Dasselbe gilt für freiwerdende Professuren. Solche Umgruppierungen bedingen einen erheblichen administrativen Aufwand und erwecken in den betroffenen Abteilungen und Instituten nicht eitel Freude. Immerhin können wir aus Sicht der Hochschule als Ganzem den Erfolg melden, in allen Bereichen einigermaßen vertretbare Betreuungsverhältnisse der Studierenden erreicht zu haben. Insbesondere können wir den Erfolg melden, trotz Wachstum Null vakant werdende Professuren zeitgemäss neu besetzt zu haben. Hier gebührt besonderer Dank der Planungskommission, die in einer ganzen Reihe von Detailstudien zukunftssträchtige Umschreibungen von Professuren mit erarbeitet hat, die nicht immer deckungsgleich waren mit jenen ihrer Vorgänger. So wurde eine vakante Geophysik-Professur in eine Geodäsie-Professur um-

gewandelt, aus der Photographie-Professur wurde eine Bildwissenschafts-Professur, der Nachfolger eines unserer Festkörperphysiker ist als Angewandter Metallphysiker umschrieben, aus der Kunstgeschichts-Professur wurde eine Denkmalpflege-Professur usw. usw. In einzelnen Fällen haben wir auch auf die Wiederbesetzung von Professuren verzichtet, und damit die Schaffung neuer Professuren in völlig anderen Gebieten ermöglicht. So wurde zwar eine Professur in organischer Chemie nicht wiederbesetzt, aber eine Professur in Pflanzenbau geschaffen. Solchen Entscheiden lagen sorgfältige Planungen zugrunde, die sowohl die Teilbereiche als auch die Hochschule als Ganzes betrafen. Planen im geschlossenen System ist schwieriger als Planen im expandierenden System. Denn beim Wachstum Null wird etwas Neues nur durch Verzicht auf die Fortführung von etwas Hergebrachtem möglich. Und trotzdem muss auch im geschlossenen System die innere Entwicklung der Hochschule vorbereitet werden. Planen heisst dann aber nicht, Wachstumskurven prognostizieren und immer grösser werdende Jahrestanchen von Mitteln vielleicht neu zu verteilen. Planen heisst dann vielmehr, sich auf inhaltliche, qualitative Fragestellungen konzentrieren. Im Berichtsjahr haben praktisch alle unsere Institute und Abteilungen eine solche qualitative Entwicklungsplanung ihrer selbst durchgeführt. Das Verfahren war so, dass jedes Institut selbständig seine Absichten entwickelte und im Anschluss daran Planungskommission und Schulleitung versuchten, die über 120 Einzelmeldungen auf gemeinsame Nenner hin und auf ihre Überzeugungskraft zu prüfen. Welche Lehrinhalte, welche Forschungsinhalte werden in der Zeit 1980–84 besonders wichtig, lautete die übergeordnete Fragestellung. Vereinfachtes Fazit dieser sorgfältigen Arbeit: Wir wollen unsere wissenschaftlichen Aktivitäten in Elektrotechnik, Materialforschung, Computerwissenschaften und Technischer Biologie gezielt ausbauen, wobei wir eine leichte Reduktion der Aufwendungen im Bereich von Kern- und Teilchenphysik, Chemie, Biologie, dem Bauwesen, den Erdwissenschaften und einigen anderen Gebieten in Kauf nehmen. Es geht dabei nicht darum, die Dotation der letzteren Gebiete wesentlich unter den Ist-Zustand zu senken; das wäre weder sinnvoll, noch ohne weiteres praktikierbar. Aber es geht darum, unsere bescheidenen Wachstumsraten, mit denen wir rechnen, nicht im Giesskannen-Prinzip allen Bereichen der Hochschule zugute kommen zu lassen, sondern gezielt nur wenigen. Bei der Wahl der spezifischen Förderungsbereiche haben wir uns nicht nur von der Überzeugungskraft der Argumente der Institute leiten lassen oder etwa nur von den Prognosen der Studentenzahlen allein. Vielmehr haben wir uns selbstverständlich auch an Bedürfnissen unseres Landes orientiert. Weite Kreise unserer Industrie sind angewiesen auf einen Nachwuchs von Computerspezialisten, insbesondere Software-Spezialisten, und das hat mit zur Festlegung des entsprechenden Förderungsschwerpunktes beigetragen. Das profunde Umwelt-Bewusstsein hat mit beigetragen, dass wir unsere Anstrengungen in Technischer Biologie, zur Zeit insbesondere Biologischer Abwassertechnologie, verstärken wollen. Es ist interessant festzustellen, dass eine grosse Anzahl von Instituten die Erarbeitung dieser qualitativen Planung als nützlich empfunden hat. Ich halte dafür, dass auch in Expansionszeiten, auf die wir hoffen und an die wir glauben, inhaltliche Planung eigentlich der quantitativen Planung immer vorgehen sollte. Personalstopp und knappe Mittel bereiten der Hochschule auf allen Stufen chronisch Schwierigkeiten. Wenn wir darauf aus sind, optimistisch auch den schwierigeren Zeiten etwas Gutes abzugewinnen, so ist es diese vertiefte Selbstbesinnung auf den wesentlichen Inhalt unserer Tätigkeit.

99. ordentliche Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

14. Juni 1979 in Interlaken

Nach Erledigung der statutarischen Geschäfte, die u. a. auch die Mitteilung des Vorsitzenden Dr. Alfred Hartmann, Vizepräsident

und Delegierter des Verwaltungsrates der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, brachte, dass der langjährige Direktor Dr. Jean Egli (Nachfolger von Dr. Ganzoni) auf Jahresende durch Dr. iur. R. Ulrich abgelöst werde, standen die Vortragsthemen unter den Haupt Gesichtspunkten «Die Schweizer Chemie in schwierigen Zeiten» und «die chemische Industrie im Spannungsfeld zwischen Ökologie und Wirtschaftlichkeit». Nach einem aufschlussreichen Referat des Präsidenten sprach zum Energieverhalten der Industrie Dr. David Linder, Energiekonsumenten-Verband, zum Umweltschutz Dr. Hans Jucker, Lonza AG, Basel, zur Toxikologie Prof. Gerhard Zbinden, ETH/Universität Zürich, das Referat aus deutscher Sicht von Prof. Matthias Seefelder, Präsident des Dachverbandes der deutschen Chemie, verlas Dr. W. Munde, Frankfurt. In allen Referaten und in der Diskussion kam die Besorgnis über überbordende Reglementierungsbestrebungen zum Ausdruck, die oft angesichts der Kleinheit der von ihnen erfassten Risiken utopische Ziele verfolgen. Positiv wurde hervor gehoben, dass in der Schweiz dank engen Kontakten zwischen Praxis, Wissenschaft und Behörden realistische Lösungen eher zustandekommen, als zum Beispiel in den USA. Die «Chemische Rundschau» berichtet ausführlich über die Präsidialansprache und die Referate.

Generalversammlung der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) vom 2.–10. September 1979 in Davos

Die 1919 gegründete Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie befasst sich vorwiegend mit der weltweiten Koordination der Nomenklaturen, der Definitionen, der Einheiten und Symbole, die in der Chemie verwendet werden. Daneben befasst sich die IUPAC mit der Durchführung von wissenschaftlichen Tagungen sowie mit den Beziehungen zwischen industrieller und Hochschulchemie wie auch mit Ausbildungsfragen auf dem Gebiet der Chemie. Im weiteren wurde an der letzten Generalversammlung vom 11.–21.8.77 in Warschau beschlossen, neue Arbeitsprogramme für Forschungsprojekte, die für die Chemie der nächsten Jahrzehnte von Bedeutung sein werden, aufzunehmen (Rohstoffquellen, Welternährungssituation).

Die IUPAC arbeitet mit über 50 Kommissionen, die in den sechs Divisionen (Physikalische Chemie, Anorganische Chemie, Organische Chemie, Makromolekulare Chemie, Analytische Chemie, Angewandte Chemie) und in der Sektion für Klinische Chemie zusammengefasst sind. Divisionen und Sektion sind im sog. «Bureau» zusammengeschlossen, welches gegenüber dem höchsten Gremium, dem «Council» verantwortlich steht. Die Arbeiten (zur Zeit rund 350 Projekte) werden im «Information Bulletin» der IUPAC und in «Pure and Applied Chemistry» publiziert, wobei gewisse Kommissionen wie z. B. das «Committee on Teaching of Chemistry» ihre eigene «International Newsletter on Chemical Education» herausgibt. Die IUPAC ist mit 42 Mitgliedsländern (National Adhering Organizations; für die Schweiz das Schweizerische Komitee für Chemie) die grösste wissenschaftliche Organisation dieser Art. 26 der rund 900 Wissenschaftler, die zur Zeit in den verschiedenen IUPAC-Kommissionen und -Komitees mitarbeiten, sind an Schweizer Hochschulen, Spitälern oder in der schweizerischen Chemischen Industrie tätig. Das Interesse, das auch die schweizerische Chemische Industrie der IUPAC entgegenbringt, findet in der Mitgliedschaft als «Company Associates» von Ciba-Geigy, Firmenich, Hoffmann-La Roche, Lonza, Nestlé und Sandoz ihren Niederschlag.

An der nächsten Generalversammlung vom 2.–10. September 1979 in Davos werden die Kommissionen über ihre Arbeiten der letzten zwei Jahre berichten und gemeinsam mit den Divisionsvorständen die Arbeiten für die nächste Zukunft festlegen. Besonders erfreut dürfen wir sein, dass anlässlich des Davoser Treffens Prof. Dr. Heinrich Zollinger (ETH Zürich), jetziger

Vizepräsident zum neuen Präsidenten der IUPAC für die Jahre 1979–81 gewählt werden wird. Es bleibt zu hoffen, dass auch der Davoser Treffpunkt eine weitere Gelegenheit bieten wird, eine der Zielsetzungen der IUPAC, nämlich die Beziehungen unter den Chemikern der Mitgliedsländern zu fördern, erfüllt werden kann.

Informationsstelle des Schweizerischen Komitees für Chemie, Dr. J.-J. Salzmännli c/o Sandoz AG, CH-4002 Basel

NB: Das Schweizerische Komitee für Chemie CSC, das seinerseits Verbindungsglied einer Reihe internationaler Organisationen zur Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft SNG, Sektion II Chemie ist, bildet die schweizerische Landesgruppe der IUPAC. Dem CSC gehören an:
 Schweizerische Chemische Gesellschaft
 Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie
 Schweizerischer Chemiker-Verband
 Schweizerische Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie
 Schweizerische Gesellschaft für Biochemie
 Schweizerische Gesellschaft für klinische Chemie
 Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie.

Den Vorsitz im Schweizerischen Komitee für Chemie, CSC führt Herr Prof. Dr. A. Dreiding, Organisch-chemisches Institut, Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich.

Umweltschutz und Wirtschaft*

Die Umweltbranche wächst

Mit den Umweltschutzaufgaben ist im vergangenen Jahr eine eigene «Umweltbranche» herangewachsen, die volkswirtschaftlich bereits eine beachtliche Stellung einnimmt. Dieser Tatsache soll auch das Umweltschutzgesetz Rechnung tragen. Das Umweltschutzgesetz soll daher nicht nur zu einem Verwaltungsgesetz mit Geboten und Verboten werden; es soll auch ein Wirtschaftsgesetz sein. Bei der Vorbereitung des zweiten Vorentwurfes zum Umweltschutzgesetz hat man diese Aspekte vernachlässigt; unter den heutigen veränderten wirtschaftlichen Gegebenheiten aber erhält das Umweltschutzgesetz geradezu den Stellenwert eines wirtschaftlichen Stimulans – analog den Bestrebungen im Bereiche Rohstoff- und Energieeinsparung.

Die Wirtschaft wird nicht über Gebühr belastet.

Untersuchungen haben festgestellt, dass die Belastung der inländischen Wirtschaft aus Umweltschutzausgaben sich im allgemeinen in tragbaren Grenzen hält. Erstzunehmende Strukturprobleme stellen sich hingegen in regional-, branchen- und betriebsgrössenmässig eng umschriebenen Situationen. Gesamthaft betrachtet aber dürften die privaten Umweltschutzinvestitionen Schweizerischer Betriebe 5%/₁₀₀ des Industrieumsatzes, bzw. 3% der Investitionen ausmachen, also eine Grössenordnung, die neben andern Faktoren (beispielsweise der Verteuerung des Schweizerfrankens) bescheiden ist. Aus diesen und andern Gründen kommt man zum Schluss, dass der Umweltschutz sich im marktwirtschaftlichen Mechanismus problemlos integrieren lässt. Es ist überdies Aufgabe des Gesetzgebers, neben dem Paket von Massnahmen und Vorkehrungen zur Durchführung der dringendsten Aufgaben, sich auch Anreize einfallen zu lassen, welche langfristig dynamische, d.h. marktwirtschaftliche Mechanismen ins Spiel bringt. Damit ist Gewähr geboten, dass Geldmittel bereitgestellt werden, welche ein qualitatives Wachstum im Sinne des Umweltschutzes garantieren, ohne die Wirtschaft über Gebühr zu belasten.

Umweltschutz setzt wirtschaftlich ins Gewicht fallende Umweltschäden herab und entlastet dadurch die Betroffenen.

Wirtschaftliche Umweltschäden treffen den Konsumenten, das

* Zusammenfassung des Vortrages von Dr. K. H. Troxler an der Mitgliederversammlung des Vereins zur Förderung der Wasser- und Luftthygiene im April 1979 in Zürich.

Gemeinwesen und den Produzenten und zwar in Milliardenhöhe. Deshalb weisen ausländische Umweltschutzprogramme günstige Kosten/Nutzen-Verhältnisse auf. Werden Umweltschäden schliesslich zum vorneherein vermieden, so bleibt ein aufwendiger Kontroll- bzw. Verwaltungsapparat überflüssig.

Schlussbemerkung: Es ist dringend notwendig, für eine Umwelt- und Wirtschaftspolitik gesicherte Daten als Grundlage bereitzustellen. Es ist daher zu ermitteln, was der Umweltschutz den einzelnen Branchen bringt, bzw. wo die Ausgleichsleistungen in den Randbereichen zu erbringen sind. Damit wird dem Zweckpessimismus Wasser abgegraben und den postulierten Anliegen den notwendigen Rückhalt gegeben.

Ingenieurbilogie – Mittel zur Erhaltung unseres Lebensraumes

An der ETH Zürich fand am 20. und 21. April, veranstaltet vom Institut für Kulturtechnik in Zusammenarbeit mit dem Geobotanischen Institut und der Gruppe Landschaft des ORL-Instituts, ein Fortbildungskurs über *Ingenieurbilogie als Instrument des Meliorationswesens* statt. Er wurde von rund 160 Vertretern von Ingenieurbüros und Meliorationsämtern aus dem In- und Ausland sowie zahlreichen ETH-Studenten der Kulturtechnik besucht.

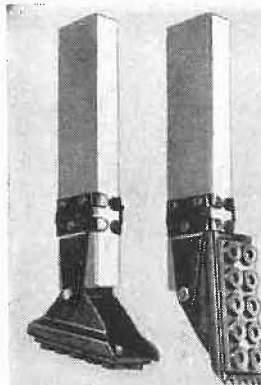
Der Kurs unter der Leitung der Professoren Herbert Grubinger und Willy Schmid ging von der unbestrittenen Notwendigkeit aus, ingenieurbilogische Bauverfahren vermehrt und auch am rechten Ort anzuwenden. Die Kursteilnehmer fanden Gelegenheit, die ökologischen Zusammenhänge zu überdenken sowie an Beispielen die Möglichkeiten und Grenzen der *Anwendung der sog. «Grünen Bauweise»*, d.h. im Gebrauch lebender Baustoffe, zu studieren.

Die Ausbildung der Kulturingenieure umfasst zwar seit jeher auch eine biowissenschaftliche Komponente, doch kommt sie aus verschiedenen Gründen in der Meliorations- wie auch der sonstigen Baupraxis zu wenig und nicht immer richtig zum tragen. Einer der Gründe liegt wohl darin, dass *vielfältige Hürden* überwunden werden müssen, wenn die Ingenieurbilogie nicht nur im grossen Strassen- und Wasserbau, sondern auch bei den vielen kleinen Massnahmen im Zuge von Gesamtmeliorationen richtig eingesetzt werden soll: So befürchtet die Bauherrschaft oft nicht zu Unrecht einen gegenüber der herkömmlichen Weise grösseren Flächenbedarf und höhere Unterhaltslasten. Das Subventionswesen ist zersplittert. Es reden zu viele Stellen in ein Projekt hinein. Man nimmt nicht zur Kenntnis, dass der Projektierungs- und Ausführungsablauf geändert ist, und vielfach können Ökologen und Naturschützer ihre Wünsche oder die Erfordernisse gegenüber dem Ingenieur nicht klar genug beschreiben. Mit all diesen Fragen befasste sich ein Podiumsgespräch, wobei die Hoffnung offen bleibt, dass die Teilnehmer durch die Vertiefung ihrer Kenntnisse ermutigt wurden, sich in Zukunft noch vermehrt für die *Erhaltung unseres Lebensraumes* einzusetzen.

Neuer Pressechef der ETH Zürich

Zum Nachfolger des langjährigen Leiters des Presse- und Informationsdienstes der ETH Zürich, Dr. Peter L. Käfer, der die Chefredaktion der «Chemischen Rundschau» übernommen hat, hat der Schweizerische Schulrat vor kurzem Dr. Rolf Guggenbühl (Zürich) gewählt, bisher Leiter des Wissenschaftlichen Informationsdienstes der Universität Zürich.

Als Absolvent des kantonalen Unterseminars Küsnacht und des kantonalen Oberseminars Zürich studierte Dr. Guggenbühl an der Universität Zürich Englisch, Geschichte und Publizistik und wurde Inhaber des Diploms für das höhere Lehramt. Seine nebenamtliche Tätigkeit bei Presse, Radio und Fernsehen lehrte ihn den Umgang mit Massenmedien und lenkte auch seine berufliche Karriere in diese Richtung: So wurde er 1969 an die Universität Zürich als Redaktor des Wissenschaftlichen Informationsdienstes verpflichtet.



UNFALLVERHÜTUNG

Universal-Leiterfuß A 500

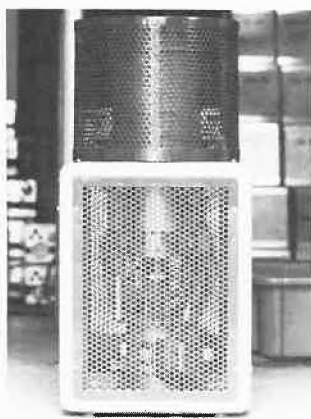
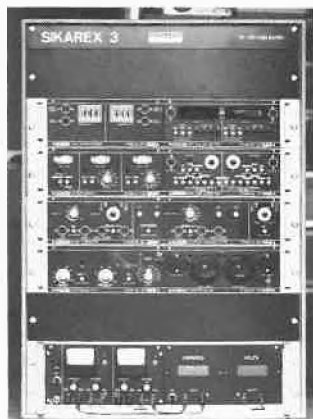
Rüsten Sie Ihre Leitern jetzt aus,
bevor sich ein Unfall ereignet!

Katalog, Muster, fachtechnische
Beratung unverbindlich durch

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

Leserdienst 9

Universal-Kalorimeter



Sicherheits-Kalorimeter für EXplosionen = SIKAREX3

zur quantitativen Erfassung von Wärmetönungen unter
isothermen, quasi-isothermen und adiabatischen Be-
dingungen; ideal, um Substanzen auf ihre Gefährlich-
keit zu untersuchen.

Vorteile: Grosse Probevolumen, leichte Aus-
tauschbarkeit der Probegefässe, hohe Empfind-
lichkeit, vollelektronische Temperaturregelung
und -messung

SYSTAG

System-Technik AG
Bahnhofstrasse 76
CH-8803 Rüschlikon ZH
Switzerland
Telex 59 773 systa
Telefon 01/ 724 0009

Leserdienst 10

Im Oktober 1979 erscheint Band 1 von

Römpps Chemie-Lexikon

8. Auflage

Der Subskriptionspreis beträgt bis zum Er-
scheinen des 2. Bandes Fr. 157.- pro Band.
Der spätere endgültige Ladenpreis beträgt
Fr. 185.- pro Band.

Ein ausführlicher Prospekt steht Ihnen ab
Mitte Mai zur Verfügung. Profitieren Sie vom
günstigen Vorbestellpreis.

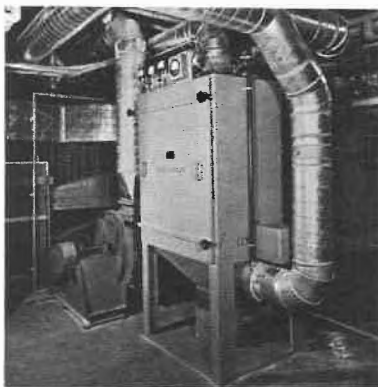
Anfragen und Bestellungen an:

Wepf & Co., Buchhandlung

Eisengasse 5, 4001 Basel
Telefon 061 25 63 77, Telex 62 027

Leserdienst 11

Chimia A 85



Matador-Entstaubungsanlage in einer chemischen Fabrik



Spezial-Entstaubungsanlage, Typ AERSTAR, im Mahltrockenprozess für Farbstoffe. Ausführung in Sonderstahl, Druckstossfest mit Entlastungskappen, Geprüft VDI 3673

heisst:

JONGERIUS-Entstaubung

- Umweltschutz
- Explosionsschutz
- Schutz für Personen und Maschinen

Wir bieten Ihnen:

- Gesamtplanung für Standard- und Spezialausführungen
- Einwandfreie branchengerechte Ausführung und Montage

(Chemie, Nahrungsmittelindustrie, Pharmazeutik, Farbstoff-Kunststoffindustrie, Gesteins- und Giessereiindustrie usw.)

JONGERIUS AG CH-3186 Düringen

Telefon 037 4326 26 Telex 36358

Leserdienst 12

FILTRATION = LIGACON

Wir lösen Ihre Filtrationsprobleme in der Flüssigkeitsfiltration bis 4 % Feststoffanteil. Wir liefern Filtergehäuse aus rostfreiem Stahl, Hastelloy, Polypropylene, Teflon/Glas, Normalstahl



Unser Programm:

- Patronenfilter
- Siebfilter
- Spaltfilter
- Anschwemmfilter
- Filterpressen
- Horizontalpl.-Filter
- Vertikalpl.-Filter
- Filterpatronen
- Filterplatten
- asbestfrei
- Filterfritten aus rostfreiem Stahl und Polyäthylen
- Filtergewebe

Senden Sie mir bitte Ihre Dokumentation

Name _____

Adresse _____

LIGACON, W. Röhl & Co., CH-8304 Wallisellen
Schwarzackerstrasse 20, Telex 56458,
Telefon 01 830 3317/830 36 84

UV-Luftentkeimung und Desodorierung für Waren- und Personenschutz
Service und Ersatz

Fabrikation und Vertrieb:
FR. O. SCHNYDER, Lüftungsgeräte
Gladbachstrasse 30, Postfach, 8033 Zürich
Telefon (01) 28 49 20

Leserdienst 13

VACUFIX Feinvakuumpumpen und Kleinkompressoren



- klein und leicht
- leistungsstark
- geräuscharm
- für Dauerbetrieb geeignet
- anspruchlos in der Wartung

ALOWAG AG 4021 Basel
Industrieservice + Verfahrenstechnik, Amerbachstr. 45
Telefon 061 26 68 63 / 33 99 17, Telex 62666

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Bacher Roland, dipl. Chem. HTL, Gartenstadt 5, 4142 Münchenstein

Schmid Hansruedi, dipl. Chem. ETH, Reherstrasse 22 B, 9016 St. Gallen

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

Chronik

Ehrungen – Ernennungen

ETH Zürich

Erste Professorin: Zum ersten Mal seit dem fast 125jährigen Bestehen der ETH hat der Bundesrat einer Frau den Titel eines Professors verliehen. Frau PD Dr. *Krystyna Urbanska*, Oberassistentin am geobotanischen Institut, ist zur Titularprofessorin ernannt worden.

Frau Prof. *Urbanska* ist geborene Polin (1935) und arbeitet seit 1969 am geobotanischen Institut der ETH. Ihr Forschungsgebiet ist die ökologische Pflanzengenetik, unter besonderer Berücksichtigung alpiner Ökosysteme.

Prof. Dr. *Wilhelm Simon*, Ordinarius für Instrumentalanalyse organischer Verbindungen, ist von der Ungarischen Akademie der Wissenschaften zum Ehrenmitglied ernannt worden.

Universität Genf

Am Dies Academicus (6. Juni 1979) ernannte die Faculté des Sciences den Biochemiker *Edwin G. Krebs* (geb. 1918) zum Doctor honoris causa. Der Geehrte ist Professor und Direktor des Pharmakologie-Departementes der Universität von Washington in Seattle, USA. Die Ehrung von Prof. *Krebs* erfolgte in Würdigung seiner Arbeiten über die Regulation des Kohlehydratmetabolismus, der Wirkung des cyclischen AMP und der concertierten Regulation von Muskel-Kontraktion und Glykogenolyse.

Den Doctor h.c. erhielt ferner der Mathematiker und Physiker *M. Heinrich Welker* (geb. 1912), Direktor der Forschungslaboratorien von Siemens-Schuckert in Erlangen und München (BRD), für seine Verdienste vor allem bei der Entwicklung und technischen Anwendung von Halbleitern.

Universität Basel

PD Dr. *Catherine Bandle* wurde zur ausserordentlichen Professorin für Mathematik ernannt. – Dr. med. *Franz Andrea Jakob* wurde zum Privatdozenten für Physiologische Chemie ernannt.

Universität Freiburg

Dr. *Heini Murer* wurde zum Assistenz-Professor ans Institut de chimie physiologique ernannt.

Gestorben

Prof. Dr. *Robert Burns Woodward* ist am 10. Juli 1979 im Alter von 62 Jahren gestorben. Er war Professor für organische Chemie an der Harvard-University, Cambridge, Mass., USA, sowie Direktor des von der Ciba-Geigy AG getragenen Woodward-

Forschungsinstitutes in Basel. Woodward gelang die Synthese wichtiger Naturstoffe wie von Chlorophyll, Chinin, Cholesterin, Strychnin, Kortison und – zusammen mit Prof. *A. Eschenmoser*, ETH Zürich – von Vitamin B₁₂. 1965 erhielt Prof. Woodward den Nobelpreis für Chemie. Ein Nachruf wird an dieser Stelle folgen.

Veranstaltungen

Inland

14th International Symposium: Advances in Chromatography in Lausanne

The Symposium will be held September 24–28, 1979, in the Aula of the Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland. Prof. Erwin Kováts is chairman of the local organization committee. Four intensive short courses will precede the symposium (September 21–22). An exhibition will be open throughout the symposium. Further information may be obtained by Prof. Dr. *E. Kováts*, Dept. de Chimie, EPF, CH-1015 Lausanne, or by Prof. Dr. *A. Zlatkis*, Chemistry Dept., University of Houston, Texas 77004, USA.

Prize Biochemical Analysis 1980

The German Society for Clinical Chemistry awards the prize Biochemical Analysis every two years at the conference «Biochemische Analytik» in Munich.

The prize of DM 10000.– is donated by Boehringer Mannheim GmbH for outstanding and novel work in the field of biochemical analysis or biochemical instrumentation or for significant contributions to the advancement in experimental biology especially relating to clinical biochemistry.

Competitors for the prize 1980 (conference 28th of April–2nd of May 1980) should submit papers concerning one theme, either published or accepted for publication between October 1st 1977 and September 30th 1979, in triplicate before November 15th 1979 (in case of multiple authorship please specify competitors) to:

Prof. Dr. Dr. *I. Trautschold*, Secretary of the prize Biochemical Analysis, Medizinische Hochschule Hannover, Karl-Wiechert-Allee 9, D-3000 Hannover 61, GFR.

Ausland

Chemietage 1979 des Vereins Österreichischer Chemiker und LAVAC 1979

Die alle zwei Jahre abgehaltenen Chemietage des Vereins Österreichischer Chemiker finden 1979 wieder in Graz am 18. und 19. Oktober statt. In vier Parallelsitzungen (Technische Universität Graz und Kongressaal Südostmesse) werden in 125 Kurzvorträgen junge österreichische Chemiker ihre wissenschaftlichen Ergebnisse präsentieren.

Gemeinsam mit den Chemietagen findet erstmalig eine Fachausstellung für Laboratoriumstechnik, Analytik, Verfahrenstechnik und Automation in der Chemie, (LAVAC 1979), auf dem Gelände der Grazer Südostmesse statt.

Die Teilnahme an beiden Veranstaltungen ist kostenlos. Während der gesamten Veranstaltungsdauer ist ein Autobus-Zubringerdienst zwischen beiden Tagungsstätten eingerichtet, der den Tagungsteilnehmern zur kostenlosen Benützung zur Verfügung steht.

Nähere Unterlagen sind erhältlich im Sekretariat des Vereins Österr. Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien, Tel.: (0222) 574249 und durch die Interconvention GmbH., Postfach 35, Kinderspitalgasse 5, A-1095 Wien, Tel.: (0222) 421352

Informationstagung Spektroskopie 1979

Die Arbeitsgruppe Spektroskopie im Verein Österreichischer Chemiker veranstaltet vom 17. bis 21. September 1979 in Salzburg eine Informationstagung über neuere Entwicklungen in der Spektroskopie.

Folgende Themen sollen in ausgewählten Vorträgen behandelt werden: Elektronenspektroskopie (inkl. Lumineszenzspektroskopie), Schwingungsspektroskopie, Kernresonanzspektroskopie, Atomspektroskopie, Laser.

Als Vortragende konnten u. a. J. Brandmüller, R. Ernst, W. von Philipsborn, O. E. Polansky, H. Walter, B. Schrader, M. M. Delhay, S. Shibata, S. Zander, K. L. Kompa und S. Witkowski gewonnen werden.

Weiter wird ein Informations-Kontakt mit den einschlägigen Firmen angeboten. Die Veranstaltung richtet sich bevorzugt an Chemiker und Physiker aus Industrie und Forschung, AHS-Lehrer, sowie fortgeschrittene Diplomanden oder Dissertanten.

Nähere Unterlagen sind erhältlich im Sekretariat des Vereins Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien, Tel.: (0222) 574249.

Buchbesprechungen

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk: Eisen. Teil A, Band 5a: Metallurgie des Eisens. XXVI + 275 Seiten. Redakteure: H. Trenkler und W. Krieger. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978.

Teil A. Band 5b: Metallurgie des Eisens. X + 224 Seiten. Redakteure: H. Trenkler und W. Krieger. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Preis: Gebunden für Band 5a + Band 5b zusammen: DM 793,-.

Der vorliegende 5. Band (aufgeteilt in Textteil 5a und Figurenteil 5b) und der noch ausstehende 6. Band befassen sich mit der Theorie der Stahlerzeugung. Im Rahmen eines allgemeinen Modells für den Frischvorgang werden in Band 5 vorab die thermodynamischen Grundlagen behandelt. Nach vorbereitenden Kapiteln über Stahlschmelzen und Stahlwerkschlacken (mit einer schönen Präsentation der Ionentheorie der Schlacken) folgt als Hauptteil eine Übersicht über die Reaktionen und Gleichgewichte bei Frischprozessen. Der fachlich ausgezeichnete Band ist didaktisch geschickt aufgebaut, was auf den glücklichen Umstand zurückzuführen ist, dass alle Autoren derzeitige oder frühere Mitarbeiter des Eisenhütteninstituts der Montanuniversität Leoben sind. Als nicht besonders glücklich betrachte ich die Aufteilung in Textband und Figurenband. P. Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk, Band 49, Teil A: Ferrocen 2. XII + 303 Seiten. Hauptredakteur: A. Slawisch. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 687,-.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ergänzungswerk, Band 50, Teil A: Ferrocen 3. X + 180 Seiten. Hauptredakteur: A. Slawisch. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 441,-.

Seit der Entdeckung des Ferrocens (1951) und seiner ungewöhnlichen Eigenschaften wurden laut Angaben des Gmelin Instituts rund 3000 Arbeiten über Ferrocenchemie veröffentlicht. Die vor-

liegenden Bände setzen die in den Bänden Ferrocen 1 und 6 begonnene Beschreibung der Ferrocenverbindungen fort. Sie befassen sich mit der umfangreichen Klasse der monosubstituierenden Ferrocene $C_5H_5FeC_5H_4R$, deren Substituent das Element O enthält. Ferrocen 2 beschreibt die Ferrocenylalkohole und -phenole und deren Carbonsäureester und Äther sowie Ferrocenylaldehyde. Ferrocen 3 beschreibt die vom Ferrocen abgeleiteten Ketone und Carbonsäuren, deren Derivate und O-Heterocyclen. Die Literatur ist bis 1976 vollständig, in Einzelfällen bis Mitte 1977 ausgewertet. Für zahlreiche der beschriebenen Verbindungen zeigen sich Anwendungsmöglichkeiten. Das Spektrum der möglichen Applikationen reicht vom antianämischen Mittel über Antiklopfmittel, Antioxydantien für Gummi bis zu Katalysatoren für die Copolymerisation von Styrol mit ungesättigten Polyesterharzen. P. Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage und Ergänzungswerk. Register/Index - Formula Index Cb-Cl. XV + 294 Seiten. Hauptredakteur: R. Warncke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Gebunden DM 680,-.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk, Ergänzungsband 1: Protactinium - Das Element. XIV + 294 Seiten. Redakteur: K.-C. Buschbeck. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 646,-.

Von den 20 Pa-Isotopen spielen das natürlich vorkommende Pa-231 (Halbwertszeit 32 500 a, Gesamtvorrat in der Erdkruste ca. 2×10^7 t) und das in Brutreaktoren auftretende Pa-233 die grösste Rolle. Die Instabilität aller Pa-Isotope verweist dieses Element in den Fachbereich Radiochemie bzw. in Laboratorien mit entsprechender Spezialausrüstung. Typische Probleme der Pa-Chemie sind denn auch die kernchemischen Eigenschaften der verschiedenen Isotope und das Ausarbeiten von Verfahren zur Abtrennung von Pa aus Mischungen mit Th, U etc. Diese Gebiete werden im vorliegenden Band von Spezialisten (vorab aus Karlsruhe und Harwell) mit grosser Kompetenz behandelt. Dass diesen Spezialisten Wendungen wie «das neutrale Ion (Pa⁰)» unterlaufen, nimmt der Anorganiker mit dem ihm angeborenen Humor schmunzelnd zur Kenntnis. P. Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk: Kohlenstoff, Teil D5, Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen (Fortsetzung). XIV + 237 Seiten. Redakteure: V. Haase et al., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 571,-.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Hauptwerk, Teil D6: Kohlenstoff - Die Verbindungen. XXXII + 264 Seiten. Hauptredakteur: D. Koschel. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 641,-.

Mit den vorliegenden Bänden wird die Beschreibung der C-Verbindungen mit S, Se und Te zu Ende geführt, womit zugleich die Reihe «Kohlenstoff D» zum Abschluss gebracht wird. Der Band D5 befasst sich im wesentlichen mit OCS und NCS⁻ sowie mit den Cyanosulfanen $S_n(CN)_2$. Der Band D6 beginnt mit der Thiocyanosäure HNCS. (Die getrennte Behandlung von NCS⁻ und HNCS, die vom formalen Aufbau her gerechtfertigt sein mag, sollte durch Kreuzverweise überbrückt werden.) Es folgen die Abschnitte über Thiocarbaminsäure und Thiocarbamate und über Thiocarbonylhalogenide. Der Band schliesst mit den Se- und Te-Verbindungen. Die Literatur ist in beiden Bänden bis 1975 vollständig erfasst. In Einzelfällen sind neuere Arbeiten aufgeführt. P. Schindler

NMR—Basic Principles and Progress

Vol. 15: Dynamic NMR Spectroscopy. Editors: P. Diehl, E. Fluck and R. Kosfeld. VI + 214 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Price Cloth DM 116,—.

Der 15. Band der erfolgreichen Springer-Serie NMR—Basic Principles and Progress ist einem der wesentlichsten Anwendungsgebiete der Kernresonanz gewidmet, der Untersuchung dynamischer Prozesse von Molekülen. Der Band besteht aus zwei sowohl inhaltlich wie auch umfangsmässig recht verschiedenen Beiträgen. Im ersten Viertel gibt A. Steigel einen mehr qualitativen Überblick über die Möglichkeiten zum Studium von Austauschphänomenen mittels Linienformanalyse. Anhand von geschickt ausgewählten Beispielen hauptsächlich von Phosphorverbindungen werden die charakteristischen Eigenschaften Austauschmodifizierter Linienformen erläutert und im Hinblick auf die Permutationskinetik von Liganden analysiert.

Der zweite, wesentlich gewichtigere Beitrag von H. W. Spiess behandelt in einer fundierten und allgemein gültigen Art den Einfluss molekularer Rotationsbewegungen auf die Linienform von Festkörperspektren und auf das Relaxationsverhalten von Molekülen in flüssiger Phase. Diese Arbeit zeichnet sich durch systematische Verwendung irreduzibler Tensoroperatoren aus, wodurch eine sehr konzise Darstellung möglich wurde. Dieser Beitrag zeigt sehr schön die Bedeutung der Kernresonanz für das Detailstudium molekularer Bewegungsprozesse sowohl im Festkörper wie auch in flüssiger Phase.

Insbesondere der zweite Teil dieses Bandes ist als Arbeitsgrundlage für das Studium von dynamischen Prozessen mittels Kernresonanz von grossem Nutzen und kann «Moleküldynamikern» wärmstens zur Lektüre empfohlen werden.

R. R. Ernst

Inorganic Polymers

Von N. H. Ray. VIII, figs. 174 Seiten. Academic Press London/New York/San Francisco 1978. Preis £ 8.40.

Nicht nur angesichts der sich verknappenden Erdölvorräte, sondern auch aus technologischen und umweltbezogenen Gründen verdienen anorganische Polymere vermehrte Beachtung. Die vorliegende Einführung vermittelt einen ausgewogenen Überblick über anorganische Polymere im engsten Sinn, d.h. unter Ausschluss aller Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen (wie z.B. die häufig auch als anorganisch klassifizierten Polyphosphat-ester). Berechtigterweise werden die verschiedensten Typen von Gläsern und deren Eigenschaften relativ eingehend behandelt. Aber auch fasrige Vertreter und die überaus zahlreichen kristallinen Polymere fehlen nicht. Schwerer als einige auch in andern Werken der Sekundärliteratur verbreitete Irrtümer und Ungenauigkeiten wiegen im vorliegenden Buch mehrere unzulässige Vereinfachungen in Form 2-dimensionaler Strukturschemata (vor allem für die als Stammvertreter bezeichneten kristallinen Polymere), welche unmittelbar zu falschen Aussagen bezüglich der Stereochemie führen. Trotz solcher Mängel ist diese zwar kurze, aber mit zahlreichen Literaturhinweisen versehene Darstellung anregend und mindestens als Orientierungshilfe lesenswert.

W. M. Meier

Kosmetika, Riechstoffe und Lebensmittelzusatzstoffe

Von H. Aebi, E. Baumgartner, H. P. Fiedler, G. Ohloff. XI, 260 Seiten, 58 Tabellen. Georg Thieme Verlag Stuttgart 1978. Gebunden DM 148,—.

Die vier Herausgeber legen ein Werk vor, das in bezug auf die Fülle des Informationsgehaltes wohl kaum mehr zu überbieten ist. Unter Mitwirkung von zwölf weiteren Autoren werden die breiten Gebiete der Kosmetika, Riechstoffe und der Lebensmittelzusatzstoffe abgehandelt.

Allgemeine Betrachtungen über Funktion und Anwendungsbereiche der Wirkstoffe und Präparate sowie eine Diskussion der gesetzlichen Bestimmungen sind den drei Hauptkapiteln jeweils vorangestellt.

Anschliessend wird die Art der Wirkstoffe besprochen und ihre Herstellung, Analytik und Anwendungstechnik teilweise sehr genau abgehandelt, was öfters in übersichtlichen Tabellen zusammengefasst ist. Reiche Literaturangaben öffnen weitere Informationsmöglichkeiten.

Bei der grossen Stofffülle können natürlich nicht alle Kapitel im gleichen Masse vertieft werden. So sind im kleinen Kapitel über Kosmetika zwar 71 verschiedene Kosmetiksorten mit funktionellen Eigenschaften besprochen, die Ausführungen bleiben aber manchmal etwas trivial und dürften vor allem den Konsumenten und weniger den Fachmann interessieren. Genauere Ausführungen sind vermutlich an der Vertraulichkeit von Kosmetik-Rezepten gescheitert.

Im Gegensatz dazu wendet sich das etwas grössere Kapitel über die Riechstoffe eindeutig in erster Linie an den Chemiker und bietet nach einer gehaltvollen geschichtlich orientierten Einleitung eine hervorragende Tabelle mit Formeln, Duftbeschreibungen, Verwendungshinweisen und Literaturangaben zu etwa 150 duftenden Substanzen. Eine konkrete Aroma-Formulierung lässt sich aus diesen Angaben natürlich noch lange nicht ableiten.

Der Schwerpunkt aber liegt eindeutig bei den Ausführungen über Lebensmittelzusatzstoffe, welche gut zwei Drittel des Werkes ausmachen. Diese Darlegungen sind zweifellos sehr ausgeglichen und vermögen den fachkundigen Konsumenten ebenso zu interessieren wie den eigentlichen Fachmann. Wenn auch nicht sämtliche Zusatzstoffe behandelt werden können, so sind doch zweifellos die wichtigsten und kritischsten in grosser Zahl übersichtlich und gründlich beschrieben. Etwas wenig Raum hat die Problematik der Zusatzstoffe gefunden, welche sich dadurch ergibt, dass wirksame Reinheitskriterien für Zusatzstoffe meistens noch fehlen. Je nach Art der chemischen Herstellung muss mit ganz verschiedenen Nebenprodukten, Verunreinigungen usw. gerechnet werden.

Schliesslich werden auch noch Lebensmittel-Zusätze zur Erhöhung des Nährwertes kurz besprochen, obwohl diese Ausführungen im vorliegenden Zusammenhang etwas vereinsamt erscheinen und eher in Büchern über Ernährungsprobleme gesucht werden dürften. Die Darlegungen über Fluorid-Zusätze in Lebensmitteln zur Karies-Prophylaxe sind übrigens etwas einseitig geraten. Die Argumente der Wissenschaftler, welche sich gegen eine solche Massnahme wenden, sind weder erwähnt noch besprochen.

Das vorliegende Werk wird sich zweifellos einer grossen Leserschaft erfreuen. Offensichtlich hat es sich gelohnt die verschiedenen Autoren, bekannte Kapazitäten auf ihren Sachgebieten, zu diesem Übersichtswerk zusammenzurufen. Universitäten, höhere Schulen, Industrielabors, Lebensmittelkontrolllabors und viele andere werden zweifellos davon profitieren.

M. Schüpbach

IUPAC-Publications

Atomic Weights of the Elements, 1977

The biennial report for 1977 from IUPAC Commission on Atomic Weights has been published in Pure and Applied Chemistry, Vol. 51, (1979), p. 405–433 (Pergamon Press).

IUPAC Provisional Nomenclature Recommendations have been published in May 1979 issue of Pure and Applied Chemistry.

1. Stereochemical Definitions and Notations Relation to Polymers.
2. Recommended Terms, Symbols and Definitions for Electro-analytical Chemistry.

Comments and suggestions from readers will be taken in consideration before definitive versions are published in PAC.

Secretariat: Bank Court Chambers, 2–3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3 YF, UK

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

ACHEMA 79 erfolgreich beendet

Die Zahl der Besucher der AACHEMA 79 – 19. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen und Europäisches Treffen für Chemische Technik – übertraf mit mehr als 170000 das bisherige Rekordergebnis von 1970 (165000) und liegt mit ungefähr 12% über den Zahlen von der AACHEMA 76. Das Konzept der AACHEMA 79 wurde durch den Gesamtbesuch als auch durch die hohe Zahl der Zuhörer (rund 12000), die an dem angebotenen Vortragsprogramm teilnahmen, nachhaltig bestätigt.

Hervorzuheben ist der verstärkte Besuch offizieller Delegationen, vornehmlich aus sozialistischen Ländern, darunter aus der UdSSR, aus Polen, aus Ungarn, aus der DDR, aus der CSSR, aus Rumänien und aus China, dazu viele Reisegruppen aus Übersee, insbesondere aus den USA, aus Japan sowie aus mehreren Ländern der Dritten Welt.

Die DECHEMA als Veranstalter der AACHEMA 79 wertet die hohen Besucherzahlen als einen Erfolg ihrer Arbeit. Ob die AACHEMA 79 für die Aussteller ein Erfolg wird, stellt sich erst in den kommenden Monaten heraus. Investitionsentscheidungen in der Chemischen Technik bedürfen der Prüfung vieler Details und brauchen Zeit.

Um so wichtiger war es, möglichst viele Fachleute aus aller Welt für den Besuch der AACHEMA zu gewinnen, weil sie durch neue Anregungen gesammelte Informationen zu gegebener Zeit in ihre Projekte einbringen. Deshalb ist es auch von so grosser Bedeutung, dass möglichst vielen Wissenschaftlern und Technikern, Meistern und Laboranten die Möglichkeit gegeben wurde, am Erfahrungsaustausch und am Informationsgeschehen teilzunehmen. Vor dem Hintergrund steigender Investitionen der chemischen Industrie gibt die wirtschaftliche Zukunft für den Apparate- und Anlagenbau, für die Labortechnik und die Werkstofftechnik Anlass zu Hoffnungen.

Der wirtschaftliche Erfolg der AACHEMA 79 kann, ebenso wie der technisch-wissenschaftliche Fortschritt, der auf der Ausstellung zum Ausdruck kam, noch nicht voll erfasst werden. Es wird die Aufgabe der kommenden Monate sein, die Fülle der Informationen auszuwerten, Trends zu erkennen und daraus Schlüsse für die weitere Arbeit zu ziehen. Klar sichtbar ist, dass Betriebssicherheit, optimale Prozessführung bei Minimierung des Energieverbrauchs und steigende Anforderungen an die Produktqualität auch einen höheren Grad der Automatisierung, verbunden mit schärferen Anforderungen an die Mess-, Analysen- und Regeltechnik, erfordern. Die weiter verstärkte Integration der Elektronik in die technischen Abläufe in Labor und Betrieb und die automatische Anlagensteuerung durch im Prozess ermittelte analytische und verfahrensspezifische Parameter zählen vielleicht zu den wichtigsten Ergebnissen dieser AACHEMA. Parallel dazu haben Konstruktion und Werkstofftechnik die Voraussetzungen dafür geschaffen, dass in der Zukunft erhöhte Anforderungen an die Chemie-Apparate und -Anlagen gestellt werden können. Neue höchstlegierte Stähle für hohe Temperaturen und die vermehrte Verwendung von Verbundwerkstoffen weisen in diese Richtung.

In grossem Umfang sind im Vortragsprogramm Verfahren diskutiert worden, die auf die veränderte Rohstoff- und Energiesituation eingehen. Die Nutzung der Kohle auch als Chemie-Rohstoff, die Verwendung nachwachsender Rohstoffe, die Auswertung von Lagerstätten mit niedrigerem Rohstoffgehalt bis hin zum Recycling von Abfallprodukten haben zu neuen technischen Lösungen angeregt. Diese Lösungen sind zum Teil noch im Entwicklungsstadium und an der Schwelle der Wirtschaftlichkeit; aber aus solchen Ansätzen, die in grosser Breite diskutiert werden und zu denen auch die Biotechnologie zu zählen ist, werden sich in naher Zukunft die Alternativen ableiten, mit denen die Chemie des Jahres 2000 arbeiten und leben wird.

Besonders bemerkenswert war während dieser AACHEMA die grosse Bedeutung, die die Umweltschutztechnik gewonnen hat. Anfangs der siebziger Jahre hatte gerade die DECHEMA im Kreis der technisch-wissenschaftlichen Gesellschaften die Federführung übernommen, als es darum ging, die ersten Programme für eine öffentlich geförderte Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der umweltfreundlichen Technik aufzustellen. Die Beseitigung von unerwünschten Emissionen ist – wenn man einmal von der physikalischen Belästigung durch Lärm absieht – eine chemisch-stoffliche Aufgabe, die unter breiter Anwendung aller Prinzipien der Technischen Chemie, der Verfahrenstechnik und der Messtechnik gelöst werden muss. Das Prinzip einer umweltfreundlichen Technik, bei der gleichrangig neben der Schadstoffbeseitigung auch das Recycling und die Einführung neuer schadstoffarmer Prozesse treten, hat sich seitdem allgemein durchgesetzt. An der AACHEMA 79 liess sich der grosse Fortschritt ablesen, der seit 1970 eingetreten ist, denn nicht nur die grösste Vortragsgruppe war dieser Thematik gewidmet, sondern auch 500 Aussteller hatten spezielle Erzeugnisse für die umweltfreundliche Technik zur Diskussion gestellt.

Die Aussteller beurteilen die Ergebnisse der AACHEMA 79 als zufriedenstellend bis gut. Diese Aussage wird untermauert durch die Feststellung, dass offenbar viele konkrete Projekte von den Teilnehmern diskutiert worden sind, so dass die Gespräche sich auf einem fachlich hohen Niveau bewegten. Ausserdem war eine Zunahme der internationalen Beteiligung an diesen konkreten Diskussionen zu registrieren.

Nachfolgend berichten wir über einige, auf der AACHEMA 79 ausgestellte Neuheiten.

mü

Die neue P-E Datenstation für rechnerunterstützte IR-Spektroskopie

Dieses selbständige, intelligente Terminal kann über entsprechende Interface-Einheiten an P-E Infrarot-Spektrophotometer der Serien 580, 580 B, 281, 283, 281 B, 283 B, X99, X99 B und X98 angeschlossen werden und dient zur Speicherung, Archivierung und Verarbeitung von Infrarot-Spektren.

Die Datenstation besteht aus drei Einheiten:

Bildschirm-Monitor zur raschen Darstellung von Spektren (vor und nach der Verarbeitung)

Plattenlaufwerk mit 2 Mikro-Floppy-Disks für Programme und Datenaufnahme.

Tastatur mit besonderen 24 Funktions-Tasten, sowie üblichem alphanumerischem und numerischem Tastenfeld.

Die mitgelieferte Anwendungs-Software enthält 32 verschiedene Routinen u.a.:

- zur Erstellung von Bandentabellen
- zur Akkumulierung, Glättung, Mittlung und Normierung von Spektren
- zur Anwendung von mathematischen Operationen auf spektrale Daten
- zur Untergrundkompensation
- zum Abspeichern vollständiger Spektren oder Bandentabellen
- zur Umwandlung von Transmission in Extinktion, Wellenlänge in Wellenzahl und umgekehrt
- zum Ausplotten von Spektren am Schreiber des Spektrophotometers
- zur Automatisierung und Steuerung des Spektrophotometers etc.

Ein weiteres Programmpaket genannt LIBRARY SEARCH dient der Interpretation und Identifikation.

Durch Vergleich von Bandentabellen und durch neuartige Unterscheidung von mehr als 800 chemischen Struktur-Einheiten findet das SEARCH-Programm die 15 ähnlichsten Spektren aus einer Bibliothek von etwa 2000 Spektren in ca. 1 Minute. Die Bibliothek kann durch den Benutzer beliebig ergänzt werden.

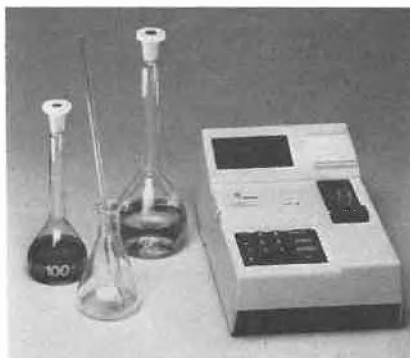
Wir demonstrieren Ihnen die Spektroskopie-Daten-Station in unserem Anwendungslabor in Küsnacht. Bitte rufen Sie uns an 01/910 53 61.

Leserdienst 47

Neues Photometer von Dr. Lange

Für den Einsatz im Betriebs- und Forschungslabor hat einer der grössten Hersteller von Photometern in Europa, die Firma Dr. B. Lange AG, ein völlig neuartiges Kompaktphotometer entwickelt, das Photometer LP 1 W.

Durch die jahrzehntelange Erfahrung im Bau von Photometern für die Analytik entstand ein Messgerät, das die spezifischen Anforderungen der chemischen Routineanalytik voll berücksichtigt. Die einfache



Bedienung mit Tastendruck, die kompakte Grösse und der günstige Preis sind die typischen Merkmale.

Als einziges Gerät in seiner Klasse ist es mit einem Mikrocomputer ausgerüstet, der alle Funktionsabläufe überwacht und bei einer Fehlbedienung diese auch anzeigt. Die Messergebnisse werden entweder als Extinktionswerte oder mit Faktoreingabe direkt in der Konzentration der Probe angezeigt. Ist der Faktor nicht bekannt, so können die Konzentrationswerte vom Gerät durch Vergleich mit einer Standardlösung selbst errechnet werden. Fehleranfällige Zeigerablesungen und Umrechnungstabellen entfallen vollständig. Durch den Einsatz der modernsten Elektronik beansprucht das Gerät auch weniger Fläche als ein normaler Briefbogen.

Das Photometer LP 1 W ist methodenunabhängig und besitzt eine Küvettenaufnahme für 10–50 mm Rechteckküvetten wie auch für die standardisierten Rundküvetten. Es ist ein Einstrahl-Filterphotometer mit Referenzstrahlengang und arbeitet im Wellenlängenbereich von 420–750 nm.

Leserdienst 48

Heidolph:

Neue Laborrührer-Generation

Kleiner, langsamer Rührer mit hohem Drehmoment und langer Lebensdauer.

Unter der Arbeitsbezeichnung «Duros» entwickelt das Unternehmen Heidolph, Kelheim, zur Zeit einen Laborrührer völlig neuer Konzeption, der auf der Achema, die im Juni dieses Jahres in Frankfurt/Main stattfand, zum ersten Mal der Öffentlichkeit vorgestellt wurde. Dieser von der Bauart her sehr kleine aber leistungsfähige Rührer, der neben zahlreichen technischen Verbesserungen auch ein neues Design aufweist, soll eine bisher vorhandene Lücke in der breiten Produktpalette des Herstellers schliessen.

Der neue Laborrührer wurde aufgrund einer genauen Marktanalyse konstruiert. So haben die Untersuchungen ergeben, dass für einen langsamen Rührer mit einem Drehzahlbereich von 60 bis 700 U/min, der sich durch ein grosses Drehmoment, kleine und leichte Bauart, geringen Verschleiss und eine lange Lebensdauer auszeichnet, ein Bedarf vorhanden ist. Um diesen Vorgaben

gerecht zu werden, muss zunächst ein in das kleine Gehäuse passender Kondensatormotor mit 20 Watt Leistung sowie ein sich automatisch nach- bzw. anstellendes Reibradgetriebe entwickelt und gebaut werden.

Die Betriebssicherheit war ein weiteres Kriterium bei der Konstruktion des neuen Rührers. Sie wird durch einen neuartigen Temperaturschutzschalter noch erhöht, der das Gerät bei Überhitzung bleibend abschaltet, so dass es erst nach Betätigung des Hauptschalters erneut in Betrieb genommen werden kann und sich auf keinen Fall selbsttätig nach Abkühlung wieder einschaltet. Da alle Bedienungselemente erstmalig auf der Frontseite angeordnet wurden, ist eine übersichtliche Bedienung des Gerätes, das ab September 1979 lieferbar ist, gewährleistet.



Unser Bild zeigt das erste Modell der neuen Rührergeneration. Deutlich ist die aussergewöhnlich kleine Bauart sowie die Anordnung der Bedienungselemente an der Frontseite zu erkennen.

Leserdienst 49

Hirschmann vacujet, der preiswerte und umweltfreundliche Betrieb von Wasserstrahlpumpen

Die Wasserstrahlpumpe ist von alters her das beliebteste Hilfsmittel des Chemikers zur Erzeugung eines Grobvakuums im Labor. Im Hinblick auf Korrosionsbeständigkeit, Betriebssicherheit, Einfachheit von Bedienung und Wartung ist sie ohne Konkurrenz und wird es wohl auch bleiben.

In neuerer Zeit jedoch gewinnen die mit der Anwendung der Wasserstrahlpumpe verbundenen Nachteile mehr und mehr an Gewicht. Hohe Betriebskosten, Wasserverschwendung, Umweltbelastung sind Argumente, welche den Einsatz der Wasserstrahlpumpe in *herkömmlicher* Weise (zumindest im Dauerbetrieb) schon gegenwärtig

tig stark einschränken und künftig verbieten werden. Andererseits aber erfordert der Betrieb von Rotationsverdampfern, Vakuumtrockenschrank, Veraschungsapparaturen u.ä. – mangels echter Alternative – die Benutzung von Wasserstrahlpumpen in ständig steigender Zahl. Um dem Chemiker dieses bewährte Hilfsmittel zu erhalten, stellt sich somit die Aufgabe, den Betrieb von Wasserstrahlpumpen dergestalt zu rationalisieren, dass ihre Vorzüge gewahrt, ihre Leistungen möglichst noch verbessert, die mit ihrer Anwendung verbundenen Nachteile aber konsequent vermieden werden.

Das anstehende Problem wird von Hirschmann vacujet in folgender Weise gelöst (s.a. Prinzipschaltbild):

Aus zwei kleinen Druckbehältern wird abwechselnd Wasser mittels Pressluft über wahlweise eine oder mehrere Wasserstrahlpumpen in einen Vorratsbehälter ausgetrieben. Nach dem Entleeren eines Behälters erfolgt die Umschaltung selbsttätig mittels magnet-pneumatischer Steuerung. Hiernach wird der zweite Behälter entleert, während sich der erste wieder füllt, u.s.f. Die nach Erfüllung ihrer Antriebsfunktion schallge-

dämpft expandierende Luft wird zur Kühlung des Betriebswassers verwendet.

Es dürfte einleuchten, dass sich nach diesem System an der Funktion und Bedienung von Wasserstrahlpumpen wenig ändert und das System Hirschmann vacujet selbst, wegen seiner überlegenen Konstruktion, kaum störanfällig sein kann. Die Wirkung des Hirschmann vacujet auf den Betrieb von Wasserstrahlpumpen ist jedoch bemerkenswert, wie die folgende Aufstellung zeigt:

Kostensituation

	bisher (nur 4 her- kömmliche Wasser- strahl- pumpen) (DM/Tag)	Hirschmann vacujet-System Wasserwechsel täglich wöchentlich (DM/Tag)
Kalkul. Kosten	0,04	1,20
Wasser	30,72	0,12
Neutralisation	2,40	0,008
Stromkosten	–	0,08
Summe	33,16	1,40
Einsparung	–	95,8 %



Damit ergibt sich eine mittlere Amortisationszeit von 4 Monaten

Die Berechnung wurde mit folgenden Annahmen durchgeführt:

- Lebensdauer der Geräte = 10 Jahre = 20000 h
- 1 Arbeitstag = 8 h
- Kompressor mit 6 kW, 600 l/min (ausreichend für 10 Hirschmann vacujet).

Leserdienst 50

W + W 302, der neue OEM-Schreiber

Der neue W + W-Recorder 302 ist eine vereinfachte Ausgabe der ausserordentlich erfolgreichen Serie 300.

Er wird als 1- oder 2-Kanal-Schreiber gebaut. Als Messeingänge können alle Messbereiche der Serie 300 verlangt werden. (Spannung, Strom, Temperatur, Druck).

Eine nachträgliche Erweiterung von ein- auf zwei Kanäle ist beim Modell 302 jedoch nicht mehr möglich. Ebenso entfallen die bei der Serie 300 standardmässig eingebauten externen Ansteuerungen (Papiervorschub, Penlift, Marker etc.). Selbstverständlich können alle diese zusätzlich eingebaut werden.



Einige Daten:

Dimensionen: 132 × 438 × 312 mm 19"

Papiervorschub: 12 Geschwindigkeiten

0,01–60 cm/min.

Papier: Faltpapier oder Rollenpapier

Schreibbreite: 250 mm ± 5 mm Überlauf

Genauigkeit: 0,1 %

Einstellzeit: 0,3 sec. Vollausschlag

Leserdienst 51

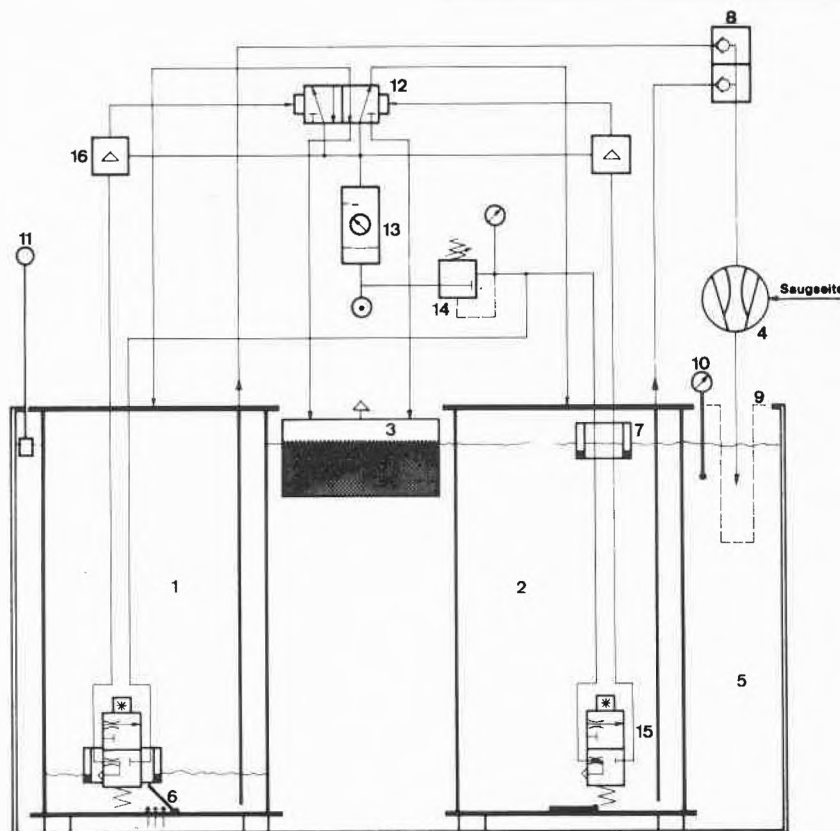


Abb. 1: Hirschmann vacujet-Prinzipschaltbild.

- 1 = Druckbehälter I
- 2 = Druckbehälter II
- 3 = Kühler
- 4 = Wasserstrahlpumpe
- 5 = Vorratsbehälter
- 6 = Klappe
- 7 = Schwimmer

- 8 = Verteiler mit Rückschlagventil
- 9 = Filter
- 10 = Temperaturfühler
- 11 = Füllstandsanzeige
- 12 = Impulsventil
- 13 = Hochdruckregler
- 14 = Niederdruckregler
- 15 = Magnet-pneumatischer Schalter
- 16 = Verstärker

Rationalisieren mit Farbmessung

Sinnvoll angewandte Farbmessung ist zu einem selbstverständlichen und unentbehrlichen Arbeitsinstrument des fortschrittlichen Coloristen geworden (Textilveredlung, Herstellung von Farben, Druckfarben, Lacken, Kunststoff, Papier, Aluminium, Keramik, Kosmetik usw.).

Wo immer es darum geht, Farbvorlagen exakt nachzustellen oder eine farbtönemässige Kontrolle auszuüben, wird die schnelle und unbestechliche Aussage der Farbmessung geschätzt. Dabei kommt der instrumentellen Berechnung der preisgünstigsten und möglichst metameriearmen Rezepte besondere Bedeutung zu. Auch andere interessante Untersuchungen wie Fluoreszenz, Transluzenz, Weissgrad, Deckkraft, Farbstärke, Farbabstand, Vergleiche an Farbstoffen und Pigmenten usw. werden durch die Farbmessung objektiver gestaltet. Optimierung der bestehenden Rezeptsammlungen, Nuancierung, Berechnungshilfe bei eiligen Offerten, Produktionsüberwachung und Farbsortierung sind weitere Einsatzgebiete.

Farbmessung hilft spürbar Kosten senken, gibt mehr Sicherheit auf verschiedenen Produktionsebenen, erhöht den Ausbildungsstand der Mitarbeiter und hilft Kundenreklamationen zu vermeiden.

Pretema war vor 20 Jahren Pionierin der industriellen Farbmessetechnik. Die heutigen Systeme sind schnell, leistungsfähig, computer-gesteuert, mit komfortablen Programmen ausgerüstet und gestatten dem Laborpersonal schon vom ersten Tage an, auch ohne besondere Vorkenntnisse, die Farbmessung auf allen Ebenen praxisnah und gewinnbringend einzusetzen. Pretemas Spezialität ist die Lieferung von massgeschneiderten Programmen, welche neben der eigentlichen Farbmessung weitere organisatorische Aufgaben im koloristischen Bereich bewältigen, wie Rezeptdatei-Organisation, Auftragserstellung für Farbküche und Produktion, Lagerstatistik für Farbstoffe und Chemikalien, Bestandes- und Verbrauchsüberwachung etc. An der ACHEMA zeigte Pretema das System 4000, die 3. Generation ihrer bewährten Farbmessanlagen. In vier möglichen Ausbaustufen kommen als integrierte Computer die Data General-Typen MicroNova und Nova, mit externen Speichern und modernsten Ein/Ausgabebereichen zum Einsatz.

Leserdienst 52

Neues Mehrkanal-Feinvakuummeter TPG 100 mit digitaler Anzeige und Schaltfunktionen

Es eignet sich für den Einsatz in der Hochenergiephysik (Beschleuniger, Beam lines, Experimentierkammern, Speicherringen, Tokamaks), an Raumsimulatoren und in industriellen Prozessautomaten. Das TPG 100 zeichnet sich aus durch eine Reihe hervorragender Merkmale:

- Erweiterter Messbereich von 1000 bis $5,6 \cdot 10^{-4}$ mbar.
- Hohe Auflösung (80 Messpunkte pro Dekade).
- Gleichzeitige Druckmessung an 4 oder 8 Messstellen (über Steckeneinschübe ausrüstbar).
- Digitale Anzeige mit Mantisel und Exponent, z.B. $6,3 \cdot 10^{-2}$ mbar.
- Digitaler Messdaten-Ausgang (BCD) mit Adresse, Multiplexbetrieb, Messwertspeicher.
- Zur Integration in EDV-Systeme geeignet.
- Analogspannungsausgänge parallel verfügbar.
- 4fach- und 8fach-Relais-Schalteinheit mit frei programmierbarer Zuordnung.
- Steckeneinschub (Option) für grosse Kabellängen bis 500 m.



Das TPG 100 kann wahlweise in den Betriebsarten «Single» oder «Multiplexing» betrieben werden. Beim Single-Betrieb wird stets dieselbe vorgewählte Messstelle periodisch abgefragt (12 bis 20 Messungen pro Sekunde); beim Multiplexing-Betrieb werden die 4 oder 8 Messstellen zyklisch abgefragt und deren Wert, mit Adresse versehen, über einen Datenspeicher dem Digital-Ausgang zugeführt. Ein solcher Messzyklus dauert bei 4 Messstellen 200 bis 320 ms, bei 8 Messstellen 400 bis 640 ms. Mit diesen Eigenschaften kann das Feinvakuummeter TPG 100 für eine Vielzahl anspruchsvoller Messaufgaben eingesetzt werden, die bislang nur mit Spezialgeräten zu lösen waren. Dies betrifft vor allem die Vakuummessung, die Vakuumüberwachung, die Integration in Datensysteme und die Messwert-Fernübertragung.

Leserdienst 53

Hochdruck-Laboreinheit

Die Hochdruck-Laboreinheit ist eine kompakte, fahrbare Anlage mit 4, 6 oder 8 Laborplätzen für Serieversuche mit Flüssigkeiten und Gasen unter Druck und Temperatur.

Generell:

- Fahrbare Einheit in geschlossenem Stahlblechkasten, einbrennlackiert
- Arbeitstisch aus Chromstahl, Höhe 85 cm
- Fliessschema an der Anlage; sicheres und einfaches Arbeiten

- Eine raffinierte Verrohrung ermöglicht verschiedenste Arten der Prozessführung (Kreisprozesse, Autoklaven parallel oder in Serie, usw.)
- Gasflaschenhalter für 4 Gase nach Wahl
- Abschottung zwischen Elektronik- und Druckteil der Anlage
- Masse: L x B x H 1500 x 1250 x 1700 mm (4 Autoklaven)
- Gewicht: ca. 350 kg.

Autoklaven:

4, 6 oder 8 Stück pro Laboreinheit
200 cm³ Volumen
700 bar
350 °C
3 Anschlüsse 1/4" HP
TUEV geprüft

Heizung:

Heizmantel mit 1,7 kW
Regelung mit Thyristor-Ausgang 0-400 °C,
Thermoelement im Heizmantel

Kühlung:

Wasserkühlung in Heizmantel eingebaut,
Wassereinfluss auf Tastendruck

Rühren:

Magnetrührer mit stufenloser Drehzahlverstellung und Nova-Rotaccontrol®
(Überwachung der tatsächlichen Drehzahl des handelsüblichen Rührstäbchens bis 300 °C)

Druckerzeugung:

Flüssigkeiten: pneumatisch angetriebene 700-bar-Kolbenpumpe mit rostfreiem Kopf
Luftdruck: min. 3 bar
Gase: pneumatisch angetriebener 700-bar-Membran-Kompressor
Luftdruck: min. 3 bar
Für alle trockenen Gase ausser Sauerstoff (H₂-Ausführung gegen Aufpreis)
Saugdruck: 20-200 bar

Messung und Registrierung:

Druck: Digital ab DMS-Aufnehmer 0-800 bar

Analog mit Kleinmanometer

Temperatur: Digital ab Thermoelement im Probenraum

Rühren: Digital, Anzeige der eff. Drehzahl und optisches Signal für den Zustand «Rührt nicht»

Schreiber: 3-Kanal-Kompensations-Linienschreiber mit 100 mm Schreibbreite hält folgende Daten fest:

1. Druck im Probenraum (Messbereiche: 0-400 bar, 0-800 bar)
2. Temperatur im Probenraum
3. Temperatur im Heizmantel
4. Status des Rührstäbchens «Rührt» oder «Rührt nicht»

Absicherung:

Druck: Berstscheiben

Temperatur: Thermoelement-Bruchsicherung

Schreiber-Grenzwertkontakt einstellbar

Anschlüsse:

auf Arbeitstisch: 6 Anschlüsse 1/4" PH pro Autoklav

am Autoklaven: 3 Anschlüsse $\frac{1}{4}$ " HP
an Rückwand: Normanschlüsse für: Luft,
Kühlwasser, Abgas, Strom (380 V, 10 A)
Leserdienst 54

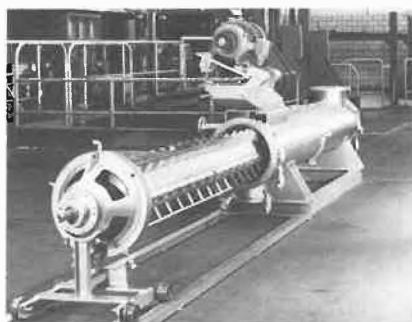
Luwa-Horizontaltrockner Typ D-430/3100

Produktdaten:

Luwa-Horizontaltrockner werden gebaut in den Grössen 1 m² bis 16 m² Heizfläche für Vakuum- oder atmosphärischen Betrieb, Dampf- oder Wärmeträgerölbeheizung, in Standard- oder Sonderwerkstoffen.

Anwendungsgebiete:

Einsatz für die Trocknung oder Nachtrocknung von lösungsmittelfeuchten oder wässrigen, rieselfähigen Nassgütern, stichfesten Pasten oder Filterkuchen wie: Pigmente, Farbstoffe, Herbizide, Salze, Polymere, Schlämme usw.



Funktion:

Dünnschichtkontakttrocknung in geschlossenem System. Trocknung von 10 bis 90 % TS auf 0,1 bis 1 % Restfeuchte mit Verdampfungsleistungen bis 3000 kg/h und Trocknungsdurchsätzen bis 2500 kg/h. Alternativ als Produktkühler einsetzbar.

Vorteile:

Hohe Trocknungsgeschwindigkeit; Umweltfreundliche Verarbeitung im geschlossenen System mit optimaler Energieausnutzung; kurze, steuerbare Verweilzeiten; Vakuum- und Atmosphärenbetrieb.

Leserdienst 55

Zwei neue UV/VIS-Spektrophotometer – 550 A und 550 S

Mit den nichtregistrierenden UV/VIS-Spektrophotometer 550 A und dem registrierenden UV/VIS-Spektrophotometer 550 S bietet Perkin-Elmer zwei neue Geräte für die Routine, die auf den bewährten Spektrophotometern 554 und 552 aufbauen und die mit Zweistrahl-optik, Gittermonochromator und moderner Mikrocomputerelektronik ausgerüstet sind.

Das nichtregistrierende Spektrophotometer 550 A ist vorzugsweise für manuelle oder automatische Serienmessungen bei fester Wellenlänge bestimmt. Besondere Eigenschaften dieses Geräts sind die Zweistrahl-optik, Gittermonochromator von 195 bis 900 nm mit 2 nm Auflösung, automatische Lichtquellen- und Filterumschaltung, %-Transmissions-, Extinktions- und Konzen-



trationsskala mit leicht ablesbarer Digitalanzeige. Die eingebaute Mikrocomputerelektronik macht sonst mühsame Arbeits- und Rechenvorgänge einfach: Nullabgleich und Konzentrationseichung erfolgen automatisch auf Knopfdruck. Bei kinetischen Bestimmungen wird die Reaktionsrate direkt angezeigt und automatisch auf Linearität geprüft. Bei Enzymbestimmungen erfolgt die Berechnung der Aktivität direkt in internationalen Einheiten.

Das registrierende Spektrophotometer 550 S ist zusätzlich mit einem schrittmotorgesteuerten Wellenlängenvorschub mit 5 Geschwindigkeiten ausgestattet und ermöglicht dadurch das Registrieren von Spektren auf einem angeschlossenen Schreiber. Zu den vielfältigen Messmöglichkeiten des 550 A kommen beim 550 S noch neben dem Registrieren von Spektren das Aufzeichnen von Derivativspektren der 1. und 2. Ableitung, Steuerung von Papiervorschub und Ordinatenkala des Schreibers vom Photometer, Vorwahl des Registrierbereichs und der Zeitkonstanten und Korrektur der 0-Extinktionslinie auf $\pm 0,001$ E genau.

Für beide Spektrophotometer steht ein ganzer «Zubehörpark» zur Verfügung: Angefangen von einfachen Küvettenwechslern und Trichterküvetten verschiedener Schichttiefen über automatische Probeneingabesysteme bis hin zur Integrationskugel für Farbmessungen.

Leserdienst 56

Sicherheitsschnellverschluss für Druck- und Vakuumbehälter

(Patent angemeldet)

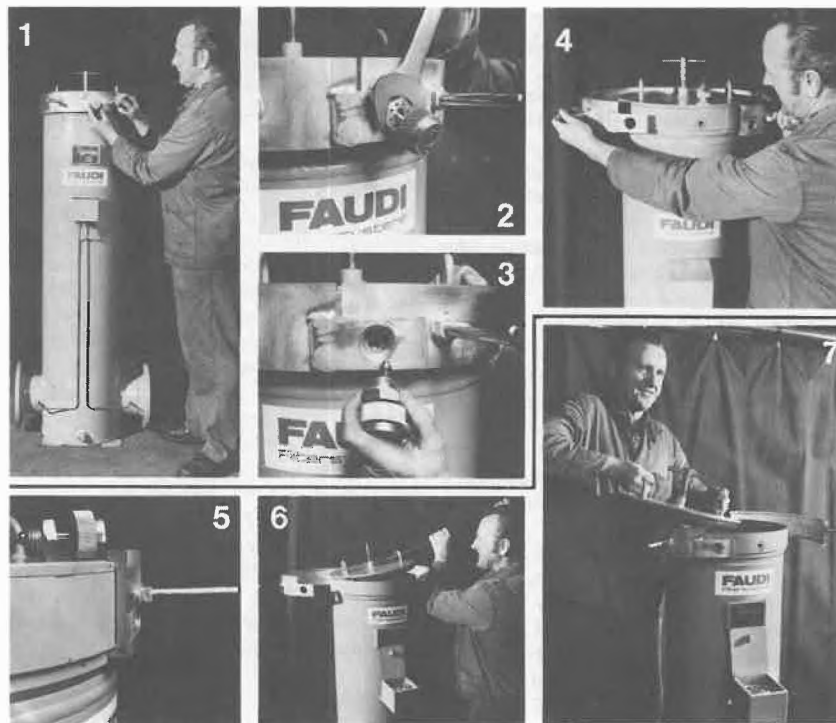


Bild 1: Vor dem Öffnen: Druckentspannung durch Zwangsentlüftung. Erst wenn die Entlüftungsschraube gelöst ist, kann der Verschlussring entriegelt werden.

Bild 2: Entlüftungsschraube herausgedreht. Jetzt kann die Verriegelungsschraube aus dem Verschlussring gelöst werden.

Bild 3: Entlüftungs- und Verriegelungsschraube sind in einer Baueinheit verbunden. Bedienungs- und Montagefehler werden zwangsläufig vermieden.

Bild 4: Der Verschlussring wird aufgeklappt.

Bild 5: Das formschlüssige Ringprofil hat selbstverriegelnde Wirkung in direkter Relation zum Druckanstieg. Der Ringspalt zwischen Gehäuse und Verschlussring leitet den Druck ab, wenn der O-Ring für die radiale Abdichtung versehentlich nicht eingelegt ist.

Bild 6: Bei geöffnetem Verschlussring wird der Deckel mühelos herausgehoben ...

Bild 7: ... und abgenommen. Schliessen des Behälters in umgekehrter Reihenfolge.

Leserdienst 57

Chemisches Elektroden-Reinigungssystem

Da für viele Verunreinigungen das mechanische Reinigungssystem nicht geeignet ist, hat Polymetron ein chemisches System entwickelt, das auch im Ex-Bereich eingesetzt werden kann. Das neue chemische Elektroden-Reinigungssystem passt zu allen Polymetron-Durchlauf- und -Tauchmessgebern und kann auch ohne weiteres nachträglich eingebaut werden.



Spritzdüse des chemischen Elektroden-Reinigungssystems Polymetron.

Die Reinigungsflüssigkeit (Säure, Lauge, Emulgator, Lösungsmittel usw.) wird je nach Art der auftretenden Verschmutzung (kristalline Ablagerungen oder Lösungen, die Fette, Öle, Harze usw. enthalten) gewählt und kann somit selektiv und wirkungsvoll eingesetzt werden. Die Reinigungslösung wird mittels einer pneumatisch betriebenen Schlauchquetschpumpe angesogen und zur Messelektrode gefördert. Diese patentierte Pumpe zeichnet sich durch hohe Betriebssicherheit, Qualität und lange Lebensdauer aus.

Um bei kritischen Regelsystemen die durch den Reinigungsstoss hervorgerufene pH-Wert-Änderung (die automatisch eine Säure- bzw. Laugendosierung auslösen würde) zu vermeiden, kann im Steuerteil des neuen chemischen Elektroden-Reinigungssystems auf Wunsch eine Ansteuerung für eine Verzögerungsschaltung eingebaut werden.

Leserdienst 16

pH-Elektrode: bruchfest und wartungsfrei

Mit der durch einen Epoxymantel bruchgeschützten Elektrode wird der gesamte



pH-Messbereich von 0 bis 14 überstrichen. Temperaturbereich: -5 bis $+80^{\circ}\text{C}$. Dank einer Elektrolyt-Gelfüllung ist der Bezugselektrodenanteil dieser pH-Einstabmesskette wartungsfrei.

Die preiswerte Elektrode ist durch einen Epoxymantel bruchsfest geschützt. Wer will, kann sie getrost als Rührstab einsetzen.

Der Bezugselektrodenanteil dieser Einstabmesskette ist mit einem Elektrolytgel gefüllt. Das hält lebenslang. Also, die KCl-Nachfüllerei können Sie hier vergessen.

Vergessen können Sie den Alkali-Fehler. Er bleibt bei $\text{pH} = 12$ und einer Na^+ -Konzentration von $0,1 \text{ mol/l}$ unter $0,1 \text{ pH}$. Das Schöne ist zudem: Mit nur einer Elektrode überstreichen Sie den gesamten pH-Bereich von 0 bis 14. Und der Temperatur-Bereich lässt sich gleichfalls sehen: -5 bis $+80^{\circ}\text{C}$. Der Elektrodenhersteller hält viel von Steckkopf-Elektroden. Die preiswerteste Verbindung bleibt jedoch noch immer der feste Anschluss. Darum versah Ingold diesen Typ U-455 mit einer unlösbaren Elektroden-Kabel-Verbindung. Das 1 Meter lange Kabel trägt am anderen Ende einen DIN-Koaxialstecker, der in jedes deutsche pH-Meter passt.

Leserdienst 17

Das breite Spektrum für die Analytik

Varian stellte ein umfassendes Angebot von Geräten für nahezu alle Gebiete der Analytik aus. Es wurden neue wegweisende Instrumente gezeigt, bei denen bewährte Technik, grosse Erfahrung und die neuesten technologischen Erkenntnisse eingesetzt werden. Bei vielen Geräten werden Mikroprozessoren zur Steuerung, Auswertung der Ergebnisse und zur problemlosen Bedienung im Dialog benutzt. Dadurch erhält der Benutzer Instrumente, die ihm komplizierteste Anwendungen schnell, zuverlässig und kostengünstiger als je zuvor ermöglichen.

Die neue Generation analytischer Geräte erschliesst ausserdem zusätzliche Anwendungsmöglichkeiten. Varian legt besonders Gewicht auf anwendungsorientierte Beratung und einen gut ausgebauten, wirkungsvollen Service. So steht zum Beispiel für die verschiedensten Fachgebiete Applikationsliteratur zur Verfügung und der Anwender wird in Seminaren und Kursen fortlaufend mit neuen Methoden in der praktischen Anwendung vertraut gemacht. Insbesondere geben verschiedene Applikationslabors in Deutschland und Europa den Kunden und Interessenten bei analytischen Problemlösungen Hilfestellung.

Varian stellte folgende Geräte auf der ACHEMA aus:

Neben einer Reihe von gut eingeführten Instrumenten, die in jedem modernen Labor bereits zu finden sind, zeigte Varian eine Serie von neuen Geräten:

Varian LC 5000 Flüssig-Chromatograph

Eine Baureihe von 5 Modellen vom einfachen Isokraten- bis zum vollautomatischen Gradienten-System. Alle sind mit Mikroprozessor und Bildschirm-Anzeige ausgerüstet und machen durch einfachste Bedienung die Flüssig-Chromatographie jedermann zugänglich.

Selbst schwierige Trennprobleme sind leichter als bisher zu lösen. Der Bildschirm zeigt laufend alle wichtigen Geräteparameter an. Ein Tastendruck und jede für die Analyse wichtige Information erscheint auf dem Bildschirm. Das erleichtert das Erstellen von Analysenprogrammen und das Überwachen des Analysenablaufs. Zahlreiches Zubehör steht zur Verfügung.

Neue Varian Atomabsorptions-Spektralphotometer

Mit den Typen AA-275 und AA-475 hat Varian die Reihe seiner Atomabsorptions-Spektralphotometer um zwei Geräte der unteren Preisklasse erweitert. Diese Ein- oder Zweistrahl-Geräte sind gleichermaßen für Forschungsaufgaben wie für Routine-Analysen verwendbar. Auch hier erleichtert ein 8-bit-Mikroprozessor die Bedienung und Resultatauswertung.

Neues UV-VIS Spektralphotometer

Das neue Varian Cary 210 Spektralphotometer mit hoher optischer und photometrischer Leistung ist ein Gerät der mittleren Preisklasse. Dieses Gerät mit Doppelmonochromator-Leistung arbeitet im Extinktionsbereich von $-0,6000$ bis über $+4,000$ Ext. Reichhaltiges Zubehör wie Zeitgeber, Wellenlängenprogrammer, Küvettenprogrammer, Routine Sampler, Gel-scanner und mikroprozessor-gesteuerter Drucker erhöhen auch hier den Einsatzbereich.

Neues supra-leitendes Multikern-NMR-Spektrometer

Das Grundsystem des Varian XL-200 ist zur Messung von Protonen bei 200 MHz bzw. 13 C bei $50,3 \text{ MHz}$ ausgelegt. Durch die Breitbandausführung wird ein weiterer Bereich von Heterokernen zugänglich. Ein

47 Tesla supraleitender Magnet mit extrem geringer Heliumabdampftrate bildet die Basis des Instrumentes.

Ein besonderes Merkmal des XL-200 sind die beiden voneinander unabhängig arbeitenden Rechnersysteme, bestehend aus einem programmierbaren 32K-Rechner, der zur Datenverarbeitung und zum sogenannten «Multi-Tasking» dient, sowie einem unabhängigen 32-bit-Parallelprozessor mit separatem 32K-Datenspeicher. Letztere Einheit dient der Spektrometerkontrolle und Datenacquisition. Dieses Konzept mit zwei unabhängigen Rechnern bietet aussergewöhnliche experimentelle Möglichkeiten, indem mehrere gestellte Aufgaben gleichzeitig durchgeführt werden können; z. B. gleichzeitige Aufnahme, Verarbeitung und Wiedergabe von Daten.

Neues programmgesteuertes GC/MS System

Das MAT 44 S ist ein programmgesteuertes GC/MS-System für die Identifizierung, Strukturaufklärung und quantitative Bestimmung von organischen Verbindungen in der Biochemie, klinischen Chemie, Pharmakokinetik und Toxikologie. Es ist besonders geeignet für Routineanalysen bei grossem Probendurchsatz. Komplette Analysenabläufe können programmiert und für spätere Wiederholung gespeichert werden. Die Darstellung von Messparametern und Ergebnissen erfolgt auf einem Bildschirm in Echtzeit. Für die Langzeitdokumentation von Analysenbedingungen und Ergebnissen steht eine Kopiereinheit zur Verfügung.

Neues Hochleistungs-Massenspektrometer-System

Das doppelfokussierende MAT 312 ist eine verbesserte Nachfolgeversion des MAT 311A mit universellen Einsatzmöglichkeiten für Forschungsaufgaben und Analytik in der organischen Chemie. Sein garantiertes Auflösungsvermögen ist > 35.000 (10% Tal). Das MAT 312 bietet modernste Analysetechniken wie z. B. Metastabilen-Nachweis mit der «linked scan» oder DADI-Methode, Stossaktivierungsanalyse, DCI, Nachweis von negativen Ionen im CI-Betrieb, Hochauflösungs-MIS, Felddesorption. Durch Schnellumschaltung ist unmittelbar aufeinanderfolgende Spektrenregistrierung der gleichen Probe mit Nieder- und Hochauflösung möglich.

Datensysteme für die Massenspektrometrie

Für die Kombination mit einem Massenspektrometer wurde das SpectroSystem MAT 188 konzipiert, das simultane Datenerfassung und -auswertung an zwei Bildschirmterminals bietet. Das SpectroSystem MAT 200 ermöglicht dagegen den Simultanbetrieb mit bis zu vier Massenspektrometern sowie simultane Datenerfassung und -auswertung für mehrere Benutzer. Für beide Datensysteme steht eine Vielzahl von massenspektrometrischen Anwendungsprogrammen in FORTRAN IV PLUS zur Verfügung.

Varian bietet mehr

Das Geräteprogramm wird ergänzt mit vielfältigem Zubehör und Verbrauchsmaterialien für GC, LC, AA, UV-VIS. Die geeigneten Bücher und anderen Informationsschriften, die LC- und GC-Säulen, die AA-Hohlkathodenlampen und die UV-VIS-Zellen stellen nur einen kleinen Ausschnitt aus dem umfassenden Programm dar.

Leserdienst 18

Spektralphotometer, die mehr können als alle andern

Als Resultat 20jähriger Erfahrung entwickelte Kontron die neue Technologie in der UV/VIS Spektralphotometrie, ausgerüstet mit der modernsten Mikrocomputer-Elektronik. Diese von Kontron in der Schweiz hergestellten Spektralphotometer zeichnen sich durch einen hohen Qualitäts-Standard aus.

Als erstes Gerät auf dem Markt ist das Kontron Uvikon Spektralphotometer mit einem Methodenspeicher ausgerüstet. Dieser speichert netzausfallsicher bis zu 8 vollständige Arbeitsprogramme, die auf Tastendruck abgerufen werden. Die Eingabe aller Funktionen, einschliesslich Wellenlängen und Spalt erfolgt über das foliengeschützte Tastenfeld. Eine funktionsrichtige Anzeige aller Programmschritte und Daten ist auf dem Anzeigefeld möglich. Fehlbedienungen werden durch die Anzeige eines Fehlercodes erkannt.



Der integrierte Schreiber ist direkt über den Rechner gesteuert, ist automatisch synchronisiert und erlaubt einfache oder mehrfache Aufzeichnung sowie zyklisches Registrieren in sequentieller oder überlagernder Darstellung. Die Formatwahl für Spektrenformate A3, A4 und A5 ist auf Tastendruck möglich und dient der Standardisierung und der Ablage von Spektren. Der alphanumerische Datendrucker erstellt Analysenprotokolle mit Messbedingungen und Messdaten.

Über die RS 232C Schnittstelle ist ein Dialog mit Ihrem Labordatensystem möglich. Die Schnittstelle dient auch für den Anschluss und Kontrolle von Peripheriegeräten wie Probengeber, Wechsler, Sipper usw. Die neue Uvikon-Photometergeneration umfasst 5 einzelne Grundgeräte, die dank dem flexiblen Konzept anpassungsfähig und ausbaubar sind. Ein umfassendes Zubehörprogramm ist lieferbar.

Uvikon 810/820

Die universellen, registrierenden Zweistrahl-Spektralphotometer für den ultravioletten und sichtbaren Bereich.

Uvikon 720 LC

Der variable UV-Detektor für die Hochdruck- und Niederdruck-Flüssigkeits-Chromatographie mit vielen Möglichkeiten.

Uvikon 710

Das vielseitige Einstrahl-Spektralphotometer für den ultravioletten und sichtbaren Bereich.

Uvikon 610 CL

Das ideale Einstrahl-Spektralphotometer für alle erforderlichen Anwendungen in der Klinischen Chemie.

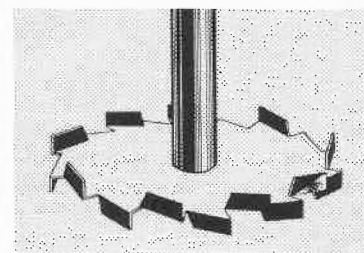
Die neue Uvikon-Technologie bedeutet Qualität und Leistung zu vernünftigen Preisen.

Leserdienst 19

Neue Ultrafugen®-Generation

Die Ultrafuge® 50, Ultrafuge® 65 und Ultrafuge® 75 bilden eine Baureihe voll-automatischer Geräte, in denen alle Vorteile der digitalen Einstellung und Kontrolle des Betriebsablaufs ausgenutzt sind. Drehzahl, Temperatur und Laufzeit werden übersichtlich in grossen Ziffern angezeigt. Die gewünschten Betriebsbedingungen werden mit dem Zahlenkodierschalter vorgewählt. Leuchtanzeigen lassen die gewählten Betriebsarten und -zustände bequem erkennen. Blinksignale warnen bei Störungen. Die Ultrafugen® sind mit einer Vielzahl interner automatischer Betriebs-, Regel- und Überwachungsprogramme ausgestattet. Damit ist für das Bedienungspersonal und auch für die zu zentrifugierenden Proben ein Höchstmass an Sicherheit gewährleistet.

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 20

Chemisches Institut Schäfer

Aktiengesellschaft

Organ. Chem. Laboratorium
für industrielle Forschung und
Entwicklung

Kantonal anerkanntes Laboratorium
für chemische und bio-chemische
Arzneimittel-Analysen

CH-4104 OBERWIL/BL Schweiz
Sägestrasse 5, Tel. 061 / 30 21 35



offeriert

Industrieberatungen und Dienstleistungen

auf dem Gebiet

1. der Pharmazie (Wirkungsnachweise und Produktneuformulierungen zur Registrierung), Synthesen von organischen Verbindungen.
Isolierung von Wirkstoffen aus Pflanzen und Organen.
2. der analytischen anorganischen und organischen Chemie und Lebensmittelchemie (UV-VIS, IR-Spekt, AAS, HPLC, LC, Elektrophorese).
3. vergleichender Wirkungsnachweise für chemische Industrieprodukte, Pharmaka und Haushaltsprodukte.
4. Umweltschutz-Analytik und Abwasser-Aufbereitung.

Entwicklung von Spezialprodukten für industrielle Oberflächen-Technik, Gewerbe und öffentliche Einrichtungen.

Synthese organisch chemischer Zwischenprodukte, Tensid-Chemie, kosmetische Präparationen.

Individuelle Spezialentwicklungen (Auftragsforschung).
Abtretung eigener Entwicklungen in Lizenz.

Leserdienst 24

SHAW- Feuchte- und Temperaturmess- geräte



Taupunktmessung
bei Gasen -80°C bis -20°C
Durchflussmessung mit
Taupunkt- und PPM-Anzeige
Der Feuchtwert kann über einen
Analogausgang und externen
Schreiber registriert werden.
Grosses Feuchtemessgeräte-
programm

G + P Electronic AG

Messgeräte P. Euler
Bernerstrasse 182
8064 Zürich, Tel. (01) 64 32 31

Leserdienst 22

Wie wird die Qualität Ihrer Produkte beurteilt? 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,
- die Bearbeitung chemischer Probleme sowie
- die Ausarbeitung von Analysenvorschriften für pharmazeutische Spezialitäten.

rob. ehrismann ag

chemisch-analytisches Laboratorium
hauserstrasse 53, ch-5200 Windisch
telefon 056 41 77 88 / telex 59 825

Leserdienst 23

Einladung

Fachmesse für industrielle Elektronik und Elektrotechnik

9.–13. Okt. 79

Basel/Schweiz

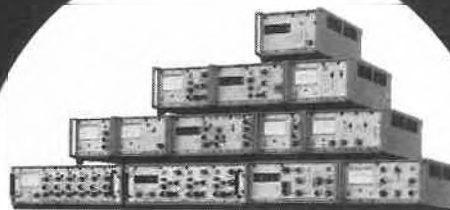
in den Hallen der
Schweizer
Mustermesse

Prospekt und
Katalog:
Ineltec 79
CH-4021
Basel/Schweiz
Telefon 061 26 20 20
Telex 62685 fairs ch

79 ineltec

Leserdienst 21

Elektrisches Messen mechanischer Größen



z. B. mit Meßverstärkern

aus dem System 3000 Meßwerte mechanischer Größen verarbeiten.
Das ausgereifte Gerätesystem von HBM ist logisch aufgebaut,
übersichtlich, präzise und zuverlässig. Es entstand in engem
Kontakt mit Anwendern und deren Problemstellungen.

Ob Trägerfrequenzverstärker oder Gleichspannungsverstärker, HBM hat für jede Meßaufgabe den richtigen Meßverstärker für Sie.

HBM liefert Wägezellen, Aufnehmer für Kräfte, Drücke, Drehmomente, Dehnungen, Wege, Schwingungen und alle für das
ELEKTRISCHE MESSEN MECHANISCHER GRÖSSEN
erforderlichen Geräte wie Meßverstärker, Umschaltanlagen, Anzeige- und Registriergeräte und komplette Meßwerterfassungsanlagen.

HOTTINGER BALDWIN MESSTECHNIK GMBH

Generalvertretung für die Schweiz und Liechtenstein:
Schenck AG · General-Wille-Strasse 201 · CH-8706 Feldmeilen ZH

Leserdienst 25

Chimia A 87

Kennen Sie unsere Emulgatoren?

- Emulgatoren für Fette und Öle
- Lösevermittler und Emulgatoren für ätherische Öle.
- Dispergatoren und Emulgatoren für Pflanzenextrakte und Wirkstoffe.

Wir fabrizieren Emulgatoren für kosmetische, pharmazeutische und technische Zwecke.

Fragen Sie uns an, geben Sie uns Ihre Anforderungen und Wünsche bekannt!



Zimmerli

Chemische Fabrik G. Zimmerli AG
CH-4663 Aarburg (Schweiz)
Telefon 062-41 14 61 Telex 68873

Leserdienst 26



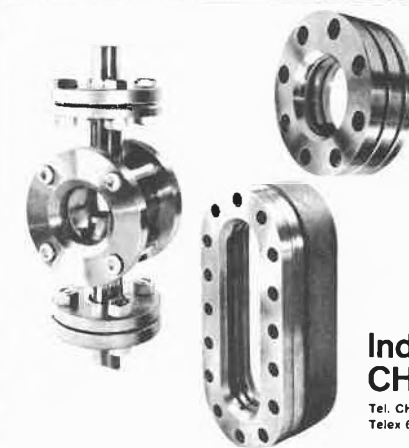
Flanschenfabrik Angenstein CH-4147 Aesch

Tel. 061 781276 Telex 64178 infila.ch

Norm- und Sonderflanschen

in Bau-, Edel- und Sonderstahl
für SVDB + TÜV-Abnahme

Bordscheiben
Siederohrdeckel
Stanz- + Ziehteile
Brennteile
Plasmaschneiden



Durchflussschaugläser

Schauglasfassungen

Chemieapparate
Behälter- und
Rohrleitungsbau
in Bau- und Edelstahl

Indap AG CH-4147 Aesch

Tel. CH 061 781477
Telex 64178 infila.ch

Leserdienst 27



MEMMERT
WENKING
CATALIN
HARTNER
KREMP

Brutschränke
Wärmeschränke

Potentiostaten

Gittermodelle

Laborwaagen

Mikroskope

Armin Lüdi, Apparate Generalvertretung
3028 Spiegel-Bern, Bellevuestr. 112, Tel. (031) 538353

Leserdienst 28

MERCK

Reagenzien
Chemikalien



Seit 20 Jahren industrielle Wärmeversorgung. Lieferung direkt ab Werk – zu Werkspreisen

Thermoöl-Heizkessel
HEIZA, D-6730 Neustadt

neu oder gebraucht
liefert, vermietet, montiert
Tel. (063 21) 8 00 26 Telex 4 54 860

Leserdienst 30



Die Ultrafugen® laufen extrem leise. Die Bedienung ist besonders einfach. Die gewünschten Parameter sind einzustellen, die Starttaste ist zu betätigen – der weitere Funktionsablauf erfolgt automatisch: Evakuierung bis zum Erreichen des Startvakuum, Antriebsart, Temperaturregelung, Drehzahlregelung, Abschalten des Antriebs nach Ablauf der vorgegebenen Laufzeit und Bremsung je nach Betriebsart und Vorwahl.

Die maximal erreichbare Drehzahl von 75000 min^{-1} entspricht einer relativen Zentrifugalbeschleunigung von $RZB = 511000 \times g$. Die Anschlusswerte liegen bei $110 \text{ V} \sim$, $220 \text{ V} \sim$ oder $380 \text{ V} \sim$ ($50 \dots 60 \text{ Hz}$).

Leserdienst 31

Precisa-Präzisionswaagen

Precisa AG, Zürich zeigte an ihrem Stand wiederum einige komplett neue Produkte und Funktionen. Dank Mikroprozessor-Technologie sind die meisten Modelle mit einer integrierten Zählfunktion oder Nettototalfunktion erhältlich. Als eigentlicher



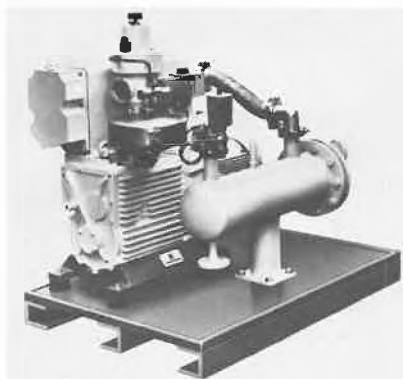
Hit steht auch eine Kombination dieser beiden Möglichkeiten zur Verfügung, d.h. die Waage ist problemlos einsetzbar in der Fabrikation zum Zählen von Einzelteilen oder im Labor als Rezepturwaage. Ebenfalls grosse Beachtung findet eine 2700 g Waage mit $0,01 \text{ g}$ Auflösung. Fast alle Geräte sind weiterhin mit der immer noch exklusiven Einwäghilfe, bzw. Kapazitätsanzeige ausgerüstet. Neben diesen Neuig-

keiten gehören selbstverständlich die bewährten und laufend verbesserten Modelle weiterhin zum Verkaufsprogramm.

Leserdienst 32

Solvac-Lösungsmittel-Rückgewinnung unter Vakuum

Ständig steigende Anforderungen an Umweltschutz, Energie- und Rohstoffersparnis führten zu der Erstellung von Vakuum-Kompakt-Einheiten für den Einsatz im Chemiesektor, speziell der Lösungsmittel-Rückgewinnung.



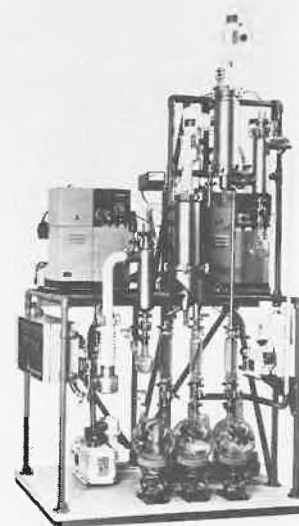
Dabei dient eine ölgedichtete Vakuumpumpe in chemiefester Ausführung als Vakuumerzeuger. Der Anschluss der Vakuumeinheit an die Verfahrensapparatur erfolgt automatisch über ein temperaturgesteuertes Ansaugventil erst dann, wenn eine ausreichende Betriebstemperatur der Vakuumpumpe erreicht ist und somit keine Dämpfe innerhalb der Pumpe kondensieren können. Das Ansaugventil wird über das bestehende Vakuum betätigt und benötigt keine Fremd-Betriebsmittel. Die Vakuumpumpe besitzt integrierte Auspuff-Filter, automatische Betriebsöl-Rückführung und temperaturgesteuerte Betriebsüberwachung. Für die Lösungsmittel-Rückgewinnung wird je nach Prozessanforderung ein saug- und/oder druckseitiger Kondensator angeordnet. Das konstante Saugvermögen der Vakuumpumpe über den gesamten Druckbereich bis 1 mbar gestattet die Anpassung an alle Prozesse und kann daher speziell bei Trocknungsprozessen oftmals zu entscheidenden Trockenzeitverkürzungen innerhalb der Nachtrocknungsphase führen.

Die Solvac-Vakuumeinheit arbeitet vollkommen abwasserfrei und benötigt ausser elektrischer Energie lediglich Kondensator-kühlmedium. Die Vakuumeinrichtungen sind als Kompakteinheiten mit den Abmessungen ($B \times H \times T$) $1200 \times 1000 \times 800 \text{ mm}$ aufgebaut und werden in allen erforderlichen Ex-Schutzklassen geliefert. Der elektrische Energieverbrauch beträgt je nach Anlagen-grösse und Arbeitsdruck zwischen 1 und 5 kW/h . Bei auspuffseitiger Kondensation beträgt der Kühlwasserverbrauch bei 20°C Eintrittstemperatur max. $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ für eine Solvac-Vakuumeinheit mit $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ Saugvermögen.

Leserdienst 33

Zweistufige Pilot-Kurzwegdestillationsanlage KD 10

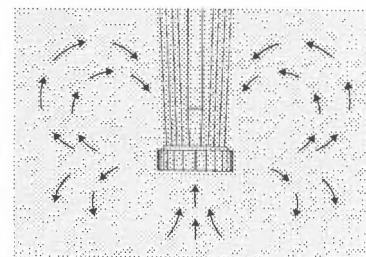
Orientierende Untersuchungen über die Anwendung der Kurzweg-Destillation bei bestimmten Produkten werden im Labor-massstab in einstufigen Anlagen aus Glas durchgeführt. Diese Anlagen sind auf die besonderen Erfordernisse der Laborpraxis abgestimmt. Durchsatzleistung und Zeitaufwand sind dabei nicht entscheidend.



Wenn nach Abschluss der prinzipiellen Untersuchungen für das entwickelte Produkt eine Produktionsanlage erstellt werden soll, muss eine Optimierung der Bedingungen erfolgen und Auslegedaten für die Planung erarbeitet werden. Für solche Untersuchungen sind die nach dem Baukastenprinzip zusammengestellten ein- und mehrstufigen Pilotanlagen von Leybold-Heraeus konzipiert.

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 34

Die Anlagen werden aus Bausteinen, die vielseitig miteinander kombiniert werden können, zusammengestellt und dem jeweiligen Bedarf angepasst. Neben dieser Flexibilität sind die Konstruktionsmerkmale identisch mit denen der Grossanlagen, so dass die Verhältnisse direkt übertragbar sind.

Die Durchsatzleistungen liegen zwischen praktisch 0 und 20 kg. Bei günstigen Produkten sind noch höhere Durchsätze möglich. Die Heiztemperaturen können zwischen Raumtemperatur und 350°C gewählt werden. Der Druck kann bis 10^{-3} mbar gesenkt werden.

Die einfache Ausrüstung der Grundanlage ist auf Kurzzeitversuche abgestimmt. Mit Zusatzbauteilen kann ein kontinuierlicher und sogar weitgehend automatisierter Betrieb erreicht werden. Das ergibt Anlagen, in denen auch kostengünstige Kleinproduktionen durchgeführt werden können.

Leserdienst 35

Thermoanalyse via Dialog-Computer

Die Thermoanalyse (TA) ist ein wirkungsvolles Methoden-Paket zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von Werkstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur. Denken Sie im simpelsten Fall an Schmelzpunktbestimmungen. Weit aufwendiger sind die mannigfaltigen Untersuchungen der alterungsbedingten Strukturänderungen und Kunststoffen in der Materialprüfung. Und in dem Aufwand steckt das Handicap: Umfangreiche Routine-Programme verlangen Reproduzierbarkeit und liefern eine schwer durchschaubare Datenflut. Diese Problematik wird von dem neuen Du Pont 1090 TA-System elegant beseitigt.

Kurz gesagt:

Von der Steuerung des Testablaufs bis hin zur Auswertung der Messergebnisse über-

nimmt der Computer die komplette Abwicklung. Das beginnt mit der Eingabe der Versuchsparameter samt ihrer zeitabhängigen Funktionen. Die Versuchsdurchführung wird vom Rechner gesteuert und alle dabei anfallenden Werte werden gespeichert. Ein alphanumerischer Plotter erlaubt simultan oder nachträglich die graphische Präsentation. Der Dialog erfolgt über eine LED-Anzeige. In dem 8 Millionen Bit Memory bleiben die Bedienungs- und Rechenprogramme gespeichert.

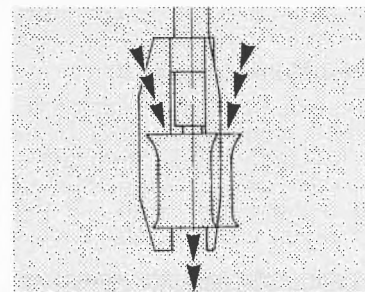


An die Zentraleinheit des 1090 TA-Systems lassen sich die verschiedenen thermoanalytischen Module anschliessen. Gilt es beispielsweise den Elastizitätsmodul oder das akustische Verhalten eines Werkstoffs zu untersuchen, wird eine kleine Materialprobe in den «Dynamisch-Mechanischen Analysator» eingespannt. Eine Schwingungs- und Dämpfungskurve zwischen -150 und $+500^{\circ}\text{C}$ sind das Resultat.

Reagiert die Probe mit dem Spülgas oder verdampfen Additive, ist die Thermogravimetrie die Methode der Wahl. Sind Phasenübergänge zur Strukturaufklärung interessant, greift man zur «Differential Scanning Calorimetrie». Mit dem Differenzthermoanalysator lassen sich Effekte bei Temperaturen bis zu 1600°C studieren. Das sind Beispiele für mögliche Applikationen mit den dazugehörigen Analysatoren. Alle dafür notwendigen Temperatur- und Rechnerprogramme werden von der Zentraleinheit des 1090 TA-Systems überwacht, gesteuert und die Messergebnisse präsentiert.

Leserdienst 36

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 37

40 Jahre Büchi Laboratoriums-Technik AG, Flawil

Die Geschichte

Im Jahre 1939 setzte *Walter Büchli* mit der manuellen Herstellung von Glasgeräten für Laboratorien, Spitäler und die Industrie den Grundstein der Büchi Laboratoriums-Technik AG, Flawil.

In einem alten Stickerlokal in Heerbrugg begann er, mit eigens entwickelten Hilfsgeräten und Maschinen die mechanische Glasbearbeitung auszuprobieren. Nach vielen Versuchen gelang ihm die Herstellung von Dosenlibellen für geodätische Instrumente und Waagen. Sie fanden bei der einschlägigen Industrie dank ihrer Präzision und guten Ausführung raschen Ab-

satz. Dieser Fabrikationszweig wurde in den folgenden Jahren ausgebaut. Die Entwicklung der mechanischen Glasbearbeitung machte bald eine Dislokation in grössere Räumlichkeiten notwendig. Die Firma Büchi zog nach Flawil in leerstehende Fabrikräume, wo die Platznot fürs erste behoben war. Hier bestand die Möglichkeit, eine eigene mechanische Werkstätte einzurichten, in der Maschinen nach eigenen Ideen und Entwürfen für die Glasbearbeitung gebaut und betrieben werden konnten. Auf dem Gebiet der mechanischen Glasbearbeitung leistete die Firma Büchi Pionierarbeit, was zur Voraussetzung für eine rasche Aufwärtsentwicklung wurde.

Für sonst sehr schwierige Glasbläserarbeiten konnten nun Hilfskräfte eingesetzt wer-



Abb. 1: Die Firma Büchi Laboratoriums-Technik AG von der Nordseite.

den. Die mit mechanischen Hilfsmitteln hergestellten neuen Produkte zeichneten sich durch hohe Präzision aus und fanden bei der Fachwelt Anklang. Es entstanden die ersten Büchi-Normschliff-Geräte, die einen eigentlichen Siegeszug in den Laboratorien der Wissenschaft und der Industrie antraten. Kein Wunder, dass nun Fachleute aus aller Welt mit speziellen Wünschen und Ideen für Apparate an die Firma Büchi herantraten. Damit begann eine fruchtbare Zusammenarbeit zwischen Wissenschaftlern und der kleinen Firma in Flawil, aus der heraus die Konstruktion und die Fabrikation mancher grundlegend neuer Apparate entstand. Nachdem die mechanische Werkstätte bisher nur dem Bau eigener Hilfsmittel und Maschinen gedient hatte, wurde sie nun ebenfalls in den Fabrikationsprozess eingespannt. Zum Glas kam das Metall; aus der Glasbläserei wurde allmählich eine Fabrik für die Herstellung wissenschaftlicher Apparate.



Abb. 2: Harmonisch gliedert sich das Verwaltungsgebäude der Firma Büchi AG an die angrenzende Wohnzone.

1959 konnte der erste Neubau bezogen werden. Dies war die Voraussetzung für die nun sprunghafte Weiterentwicklung des Betriebes. Kein Wunder, dass 1963 bereits die Grundsteinlegung für einen fünfstöckigen Erweiterungsbau stattfand. Mitte 1972 erkrankte der aktive Gründer und Leiter der Firma schwer und fand anfangs 1973 einen viel zu frühen Tod. Damit ging die aktive Leitung der Firma an den ältesten Sohn, *Eugen Büchi*, über, nachdem kurz vorher das Einzelunternehmen in eine Aktiengesellschaft umgewandelt worden war.

Tabelle 1: Büchi in Zahlen

	1977	1978
Jahresumsatz	Fr. 13 274 000	Fr. 14 113 000
Umsatzanteile		
Schweiz	17%	15%
Europa	55%	56%
Übersee	28%	29%
Umsatz pro		
Mitarbeiter	Fr. 113 000	Fr. 123 000
Bilanzsumme	Fr. 8 456 000	Fr. 8 995 000
Aktienkapital	Fr. 2 000 000	Fr. 2 000 000
Personalbestand	118	115

Die nachfolgende Periode war sehr stark geprägt durch die Umwandlung eines Gewerbebetriebes in ein nach modernen Grundsätzen geführtes Industrieunternehmen. Der Umsatz konnte trotz Rezessionseinflüssen – verursacht an der Währungsfront – weiter gesteigert werden, indem sehr grosse Anstrengungen in der Produkteentwicklung, Marktbearbeitung und Rationalisierung der Produktion unternommen wurden.

Die Gegenwart

Heute sind es gegen 150 qualifizierte Mitarbeiter, die sich dem spezialisierten Apparatebau für die Laboratoriums-Technik verschrieben haben. Moderne Technologien, ein gutes Mass an Erfahrung und eine grosse Zahl zukunftsgerichteter Arbeitsplätze in einem 1979 fertiggestellten grosszügigen Erweiterungsbau bilden das Fundament der Büchi Laboratoriums-Technik 1979.



Abb. 3: Kundenorientierte Problemlösungen im Applikationslabor.

Heute besteht nun genügend Platz für die Entwicklungsabteilung mit Konstruktionsbüros, in denen nach eigenen Erfahrungen und Ideen oder in Zusammenarbeit mit Fachleuten und Wissenschaftlern Neuentwicklungen studiert und zur Fabrikationsreife gebracht werden. Das Schwergewicht des Entwicklungs- und Fabrikationsprogrammes liegt eindeutig auf dem Apparatebau. Dabei werden nicht mehr nur Glasapparate, sondern komplette Apparaturen aus Metall, Kunststoff und Glas, teilweise mit elektrischer oder elektronischer Ausrüstung für wissenschaftliche Zwecke entwickelt. Sowohl ein modern ausgerüstetes Chemie- wie auch ein Elektronik-Labor wurde aufgebaut.

Die bauliche Ausweitung ermöglichte nun auch dem Büropersonal eine rationelle Arbeitsweise. Administrationsabteilungen in Verkauf, Verwaltung, Entwicklung und Produktion arbeiten mit dezentralen Dialog-Erfassungssystemen eines modernen EDV-Systems.

Steigende Umsätze konnten dank einer sehr wirtschaftlichen Fertigung in der Produktion realisiert werden. Die Abteilungen Glasverarbeitung, bestehend aus Glasbläserei, Rollerei und Schleiferei und die mechanische Verarbeitung stellen die Ein-

zelteile her, die dann zusammen mit den auswärts bezogenen Teilen der Unterlieferanten in der Mechanik- und Elektronik-Montage zu ganzen Apparaten zusammengestellt werden. Ein sehr gefälliges angebautes Provisorium hat zur Zeit eine bauliche Erweiterung in der Produktion überbrückt.



Abb. 4: Erst nach minutiöser Kontrolle dürfen die Produkte den Weg in die weite Welt antreten.

Die Produkte

Spezialitäten für Spezialisten: Hochwertige Geräte und Anlagen, komplexe Systeme und in sich abgeschlossene Verfahren für die Laboratoriums-Technik, Geräte und verfahrenstechnische Kleinanlagen für Forschung und Entwicklung in Labors und Pilot-Plants der chemischen Industrie und Universitäten, Analysen- und Testgeräte für die Futter- und Lebensmittel-Herstellung bilden das Produkte-Programm.

- Rotationsverdampfer
- Stickstoff-Bestimmungssysteme für die Proteinbestimmung
- Sprühtrockner für das Labor
- Nassveraschungsapparate für Spurenelement-Analysen



Abb. 5: Der Rotationsverdampfer dient für die schonende Destillation von Lösungsmitteln.

- Wasserdestilliergeräte für die Herstellung von reinem Wasser
- Schmelzpunkt-Bestimmungs-Apparat
- Kugelrohr- und Trocknungsofen für kleine Präparatmengen
- Fraktionensammler für die Chromatographie
- Resorptions-Simuliergerät für die Untersuchung von pharmazeutischen Wirksubstanzen
- Stereomodelle für die massstabgetreue molekulare Abbildung von organischen Substanzen.

Die ständige Neu- und Weiterentwicklung, die Erfahrung aus der Vergangenheit, das strenge Qualitäts-Konzept in der Fertigung, die Beratung und Problemlösung in der Praxis, die Service- und Dienstleistungen sowie das Applikationslabor kennzeichnen das Büchi-Produkt in Qualität und Styling.

Der Markt

Mehr als 100 Vertretungen betreuen die Kunden und Anwender der Büchi Laboratoriums-Apparate in über 120 Ländern. Der Schweizer Kunde wird von Flawil direkt beliefert. In Deutschland betreut eine eigene Tochterfirma den Markt. Praxis- und marktgerechte Impulse finden somit ihren Weg aus aller Welt ins Stammhaus nach Flawil.

Systematische Marktabklärungen bilden die Basis der erfolgreichen Produktgestaltung. Sie zählen bei der Büchi Laboratoriums-Technik zu den entscheidenden Antriebsmomenten der Unternehmung und sind mitverantwortlich für die dynamische Entwicklung. Eine weltumspannende Produktphilosophie hat damit zu einem klaren Produktkonzept und einem bedeutenden Vorsprung auf vielen Märkten geführt.

Der Kunde

Die Büchi Laboratoriums-Technik AG, Flawil, und ihre Repräsentanten bieten ihren Kunden umfassende Beratung und



Abb. 6: Der Mini Spray Dryer 190 für die Laboranwendung wird für die Sprühtrocknung wie auch für die Strukturveränderung, Mikroinkapsulierung und Agglomeration in verschiedenen Bereichen der Chemie eingesetzt.

ein komplettes Programm für ganz kleine und ganz grosse Anforderungen.

In der Schweiz, in Europa und auf allen 5 Kontinenten dieser Erde zählt es zu den Aufgaben erfahrener Repräsentanten, die Bedürfnisse an Ort und Stelle – in den Labors der Anwender – zu prüfen, zu analysieren und gegebenenfalls in Abstimmung mit dem Applikationslabor im Stammhaus in der Schweiz zu koordinieren. So kommt es in jedem Fall zu einer kundenspezifisch optimalen Lösung. Vom einfachen Standardgerät bis zur komplizierten Spezialanlage ist allen Applikationen der Büchi Laboratoriums-Technik eines gemeinsam: Ein umfassendes Service- und Dienstlei-

stungsprogramm durch das Stammhaus und bestgeschulte Vertretungen.

Der Mitarbeiter

Alle Konzepte und Pläne, sämtliche Investitionen in Gebäude und Maschinen helfen wenig ohne den geeigneten und tüchtigen Mitarbeiter auf jeder Stufe. Gegen 150 qualifizierten Mitarbeitern bieten wir anspruchsvolle und interessante Arbeitsplätze. Mitarbeiter aus den verschiedensten Berufsgattungen, wie Ingenieure, Konstrukteure, Mechaniker, Glasbläser, Elektroniker, Laboranten, Kaufleute, EDV-Spezialisten, Hilfskräfte, aber auch Lehrlinge helfen aktiv mit, unsere gemeinsamen Ziele zu erreichen. Eine offene Informationspolitik der Geschäftsleitung soll dazu beitragen, jedem Mitarbeiter sowohl unsere Probleme und Anliegen näher zu bringen, wie auch über den aktuellen Geschäftsgang zu orientieren.

Neue Firmenschrift

Elektrostatistische Ladungen: Vermeidung von Wägefehlern

Beim Wägen von elektrostatisch geladenen Gütern können grobe Messfehler auftreten; sie beruhen darauf, dass sich zwischen dem Wägegut und der Umgebung (z.B. Waagengehäuse, Wägeraum usw.) elektrostatische Kräfte aufbauen. Durch geeignete Massnahmen wie etwa das richtige Platzieren radioaktiver Präparate gelingt es, diese Kräfte und deren Einfluss auf die Wägeresultate weitgehend zu beseitigen. Bei Mettler wurde ein Informationsbulletin geschaffen, das über solche Massnahmen orientiert; es ist kostenlos erhältlich mit:

Leserdienst 38

Stellenanzeige

Wir beschichten Kunststoffolien für Reprographie, Xerographie und Technisches Büro

Wir suchen einen

INGENIEUR-CHEMIKER HTL

mit Erfahrung im Lack- und Farbensektor

Bitte senden Sie Ihre Bewerbung mit vollständigen Unterlagen an die Personalabteilung der

CELFA AG, 6423 Seewen-Schwyz, Bahnhofstrasse, Telefon 043 21 11 34

Forschung, Wissenschaft

Zur Eindeutigkeit der Kristallstrukturanalyse*

Peter Engel**

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, der Universität Bern

Abstract

The phase problem of the crystal structure analysis is explained in the Fourier- and Patterson space and the occurrence of homometric structures is demonstrated. Assuming complete separation in the Pattersonsynthesis a theorem about the uniqueness of the crystal structure analysis in the nonpolar space groups is formulated. Consequences of this theorem are shown through examples and the crystal structure analysis is critically discussed.

Historische Entwicklung der Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse hat eine genau bekannte Geburtsstunde: im Jahre 1912 konnte von Laue, Friedrich und Knipping [1] mit ihrem berühmten Beugungsexperiment zeigen, dass Röntgenstrahlen am Kristallgitter gebeugt werden, wobei ein für den Kristall ganz charakteristisches Beugungsbild entsteht. In Abb. 1 ist das Beugungsbild eines hypothetischen Benzolkristalls dargestellt. Die Figur links zeigt einen stark vergrösserten Ausschnitt aus einem Benzolkristall. Man erkennt die regelmässige Anordnung der Benzolringe im Kristallgitter. In der Figur rechts ist das zugehörige Beugungsbild dargestellt.



Abb. 1:

- a) Ausschnitt aus einem Benzolkristall
- b) Das von den Röntgenstrahlen beim Durchgang durch den Kristall entworfene Beugungsbild

* Festvortrag zum 70. Geburtstag von Professor W. Nowacki, gehalten am 3. März 1979.

Mitt. Nr. 327 – Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern. Eingang des Manuskriptes: 22. Juni 1979.

** Pd. Dr. P. Engel, Abt. für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisch-petrographisches Institut, Sahlistrasse 6, CH-3012 Bern

Von Laue hatte jedoch die Auswertung solcher Beugungsbilder nicht weiter verfolgt. Dies geschah dann durch Vater und Sohn Bragg, die bereits im darauffolgenden Jahr die Kristallstruktur von Steinsalz mitteilen konnten [2], indem sie aus dem Röntgenbeugungsbild von einem Steinsalzkristall Rückschlüsse auf die Anordnung der Atome, bzw. Ionen, im Kristallgitter zogen.

Seither hat sich die Strukturforschung an immer anspruchsvollere und kompliziertere Probleme auf anorganischem, organischem und biologischem Gebiet herangewagt. So werden heute auch Strukturen von kleineren Viren bestimmt, die über 50000 Atome enthalten [3, 4]. Diese Entwicklung wurde möglich, einerseits durch eine ständig verbesserte Methodik der Strukturanalyse, die auch heute noch ein wichtiges Forschungsobjekt der Kristallographie darstellt und andererseits durch die Entwicklung leistungsfähiger elektronischer Rechenanlagen, die erst solche umfangreichen Berechnungen, wie sie die Strukturanalyse erfordert, möglich machen.

Das Phasenproblem in der Kristallstrukturanalyse

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, die durch ihre Wellenlänge λ , Amplitude $|F|$ und Phase α beschrieben werden können. Die Phase α gibt die Verschiebung der Welle in bezug auf den Koordinatenursprung an. Wegen der sehr kleinen Atomabmessungen müssen in der Kristallstrukturanalyse Strahlen sehr kurzer Wellenlänge, zwischen 0,05–0,2 nm, verwendet werden. Im herkömmlichen Beugungsexperiment kann nur die Intensität $I(hkl) \sim |F(hkl)|^2$ der am Kristall gestreuten Strahlen gemessen werden, und die andere Information, die Phase $\alpha(hkl)$, bleibt unbestimmt. Für eine Kristallstrukturanalyse muss somit vorerst das schwierige Problem der Phasenbestimmung gelöst werden und erst dann lässt sich die Dichteverteilung $\rho(xyz)$ mit Hilfe der Fouriersynthese

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| e^{-2\pi i[hx + ky + lz - \alpha(hkl)]} \quad (1)$$

berechnen, worin die Atome leicht erkenntlich als Orte hoher Dichte erscheinen. Dem Kristallographen steht heute eine ganze Palette verschiedener Phasenbestimmungsmethoden zur Verfügung; jedoch keines dieser

Verfahren leistet in jedem Fall eine eindeutige Zuordnung der Phasen. Oft gelingt eine erfolgreiche Phasenbestimmung erst nach mehreren Versuchen, und in einigen Fällen können die Phasen überhaupt nicht ermittelt werden. Der tiefere Grund für das Versagen liegt eben im Phasenproblem selber.

Eine fundamentale Frage ist, ob die Kristallstrukturbestimmung stets eindeutig erfolgen kann, oder ob eventuell verschiedene, nicht kongruente Strukturen existieren, die alle im Beugungsbild dieselben Intensitäten $I(hkl)$ erzeugen. Bei der Strukturaufklärung des Minerals Bixbyit, $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$, entdeckten *Pauling* und *Shappel* [5] zwei verschiedene Atomanordnungen, die zu den genau gleichen Intensitäten führten und damit wurde erstmals klar erkannt, dass bei der Strukturanalyse mehrfache Lösungen, man nennt sie homometrische Strukturen, auftreten können. *Nowacki* [6] hat dieses Problem folgendermassen formuliert: «Die Kenntnis aller nichtidentischen homometrischen Strukturen wäre für die Strukturanalyse von grundsätzlicher Wichtigkeit, bzw. die Antwort auf die Frage: Hat eine gegebene Struktur einen homometrischen Partner und wie kann dieser gefunden werden?»

In der Folge wurde in verschiedenen Arbeiten diese Frage untersucht [7–13], wobei eine grosse Zahl homometrischer Paare konstruiert werden konnten; es ist aber nicht gelungen, zu einer wirklichen Struktur einen homometrischen Partner zu finden, und das Problem ist somit nach wie vor ungelöst. Wird jedoch diese grundsätzliche Frage positiv formuliert: «Gibt es eindeutige Strukturen, die keine homometrischen Partner zulassen», so lässt sich ein Eindeutigkeitssatz aufstellen und die notwendigen Bedingungen angeben, unter welchen keine homometrischen Strukturen auftreten können.

Ein Eindeutigkeitssatz zur Kristallstrukturanalyse

Um zu verstehen, wie es überhaupt zu dieser Mehrdeutigkeit in der Kristallstrukturanalyse kommt, müssen die Beziehungen zwischen den Phasen und Intensitäten genau untersucht werden. Dazu bietet sich die Pattersonsynthese [14]

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 e^{-2\pi i(hu + kv + lw)} \quad (2)$$

an, welche die gesamte aus dem Experiment verfügbare Information in passend transformierter Form enthält. Auf Grund des Faltungstheorems aus der Theorie der Fouriertransformation [15] kann die Pattersonsynthese auch als Faltungsintegral der Dichteverteilung $\rho(xyz)$ dargestellt werden.

$$P(uvw) = V \iiint \rho(xyz) \rho(u+x, v+y, w+z) dx dy dz \quad (3)$$

Abb. 2 zeigt ein einfaches Beispiel einer Pattersonsynthese. In der Figur links ist durch die vier Punkte a, b, c und d eine hypothetische Atomanordnung vorgegeben. Die zugehörige Pattersonsynthese ist in der

Figur rechts konstruiert. Man erkennt leicht, dass darin alle möglichen Verbindungslinien aa, ab, ac, ad, ba ... dd zwischen den Atomen auftreten.

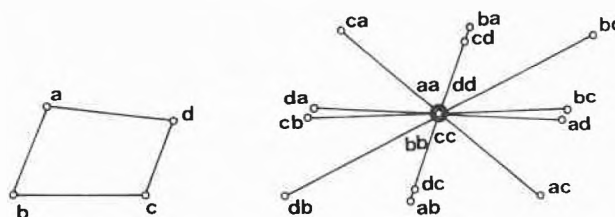


Abb. 2: Beispiel einer Pattersonsynthese.

- a) Hypothetische Atomanordnung
b) Zugehörige Pattersonsynthese

Das Phasenproblem lässt sich offensichtlich auf die Integralgleichung Eq. (3) zurückführen, wobei nach der unbekannten Dichtefunktion $\rho(xyz)$, die unter dem Integralzeichen steht, aufzulösen ist. Es zeigt sich, dass eine Lösung nur bei nichtperiodischen, endlichen Atomanordnungen möglich ist. In Abb. 3 ist dargestellt, wie sich das Beugungsbild ändert, wenn wir von einer endlichen Atomgruppe durch regelmässiges Anfügen der gleichen Atomgruppe nach den beiden Translationen α und β zu einer periodischen Anordnung, wie sie im Kristallgitter vorliegt, übergehen. Abb. 3a zeigt links wieder einen einzelnen Benzolring. Das zugehörige Beugungsbild rechts, die Fouriertransformation des Benzolrings, zeigt einen kontinuierlichen Verlauf der Intensität. In diesem endlichen Fall besteht eine starke Beziehung zwischen den Phasen und Intensitäten. Bei einer zentrosymmetrischen Atomgruppe finden wir eine bis auf das Vorzeichen eindeutige Lösung der Integralgleichung Eq. (3). [16, 17]. Bei einem asymmetrischen Objekt dagegen entsteht ein Lösungsspektrum, und es können homometrische Strukturen I. Art auftreten. Wir gehen nun schrittweise über zum periodischen Fall. In Abb. 3b sind in der Figur links vorerst vier Benzolringe in paralleler Stellung nach den Translationen α und β angeordnet. Das zugehörige Beugungsbild in der Figur rechts zeigt im wesentlichen nur markante, ebenfalls regelmässig angeordnete Bereiche hoher Intensität, die sich damit erklären lassen, dass über das Beugungsbild in Abb. 3a eine Maske gelegt wird, die in regelmässigen Abständen, die zu den Translationen α und β reziprok sind, grosse Löcher enthält, durch welche nur ein Teil des Beugungsbildes freigelegt wird. Durch regelmässige Anreicherung weiterer Benzolringe verkleinern sich zusehends die Löcher in dieser Maske, bis sie im Grenzfall des unendlichen periodischen Kristalls punktförmig werden. Damit geht nun gleichzeitig jede Beziehung zwischen Phasen und Intensitäten verloren. Das lässt sich daran erkennen, dass in der Fouriersynthese Eq. (1) prinzipiell beliebige Phasen eingesetzt werden können. Natürlich wird dann die berechnete Dichteverteilung normalerweise keine physikalisch sinnvolle Atomanordnung zeigen.

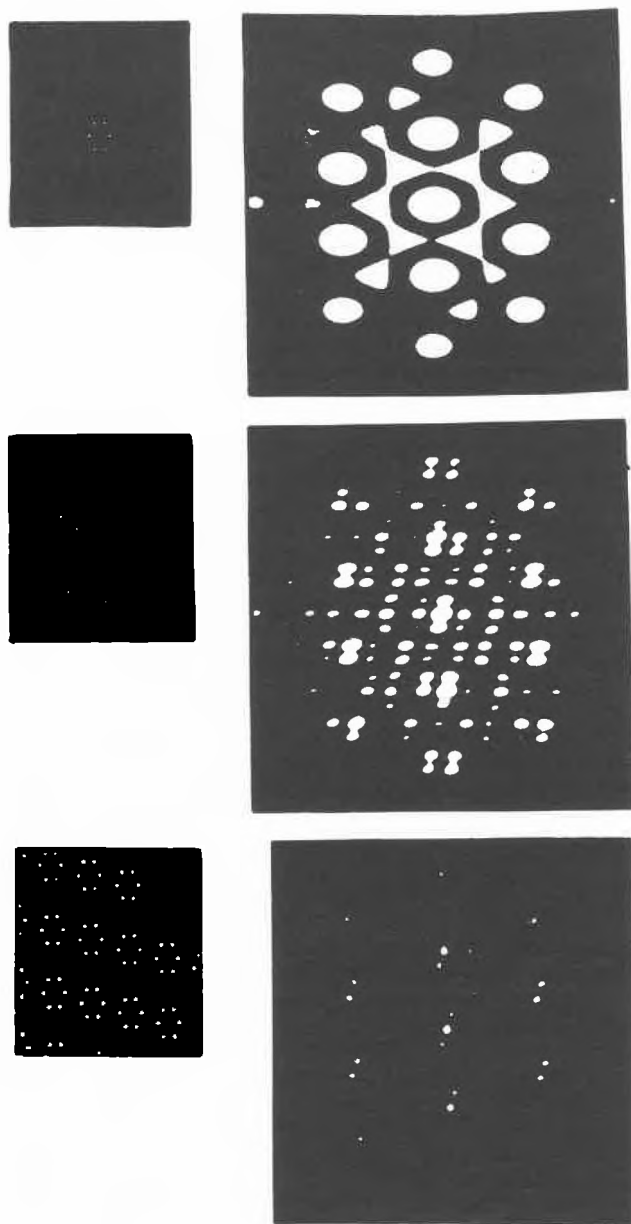


Abb. 3: Darstellung des Beugungsbildes beim Übergang vom endlichen Fall (a) zum periodischen Fall (c).

Der gleiche Übergang vom endlichen zum periodischen Fall lässt sich auch im Pattersonraum durchführen. Abb. 4a zeigt links eine eindimensionale Atomanordnung und die zugehörige Pattersonsynthese, die sich über ein doppelt so grosses Intervall erstreckt, ist in der Abb. 4a rechts dargestellt. In Abb. 4b links ist der Übergang zum periodischen Fall gezeigt, indem die gleiche Atomgruppe nach der Translation α regelmässig angeordnet ist. Die zugehörige periodische Pattersonsynthese in der Abb. 4b rechts entsteht durch regelmässige Anordnung der Teilpattersonsynthese nach der gleichen Translation α , und es entsteht in jedem Intervall eine zweifache Überlappung der Teilsynthesen, die zur resultierenden periodischen Pattersonsynthese aufaddiert sind. Im zwei- bzw. dreidimen-

sionalen Fall entsteht eine vier- bzw. sogar achtfache Überlappung. Um die periodische Pattersonsynthese nach der Integralgleichung Eq. 3 aufzulösen, muss vorerst eine geeignete Separation in die Teil-Pattersonsynthesen erfolgen, was sich im Prinzip wieder auf beliebig viele Arten durchführen lässt, wodurch beliebig viele homometrische Strukturen II. Art auftreten. Eine Kristallstrukturanalyse ist daher nur möglich, falls zusätzliche Annahmen getroffen werden oder falls durch das Experiment weitere Informationen verfügbar sind.

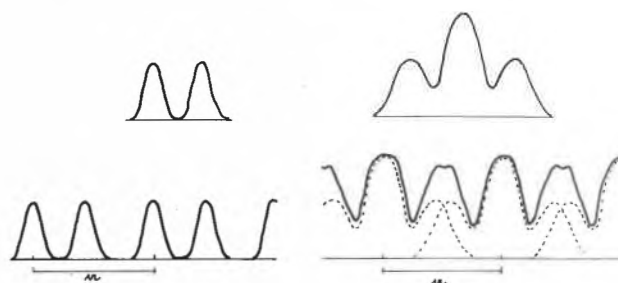


Abb. 4: Darstellung der Pattersonsynthese.

- a) Endlicher Fall
b) Periodischer Fall

Die meistens verwendeten Voraussetzungen, dass die Elektronendichte überall positiv ist, dass nur eine bestimmte Anzahl gegebener Atome vorhanden ist, welche durch Punkte darstellbar sind, oder dass alle Atome gleich sind, genügen nicht, um eine eindeutige Lösung auszuzeichnen, da in ihrem Gültigkeitsbereich homometrische Strukturen auftreten. Wird dagegen angenommen, dass sich die Streudichte auf kleine begrenzte Bereiche beschränkt, welche wie isolierte Inseln im Kristallgitter angeordnet sind, wie das bei kleinen Molekülstrukturen der Fall ist, so lässt sich bei nichtpolaren Raumgruppen eine vollständige Lösung aufzeigen. (Polare Raumgruppen gehören zu den Kristallklassen C_1 , C_s , C_2 , C_{2v} , C_3 , C_{3v} , C_4 , C_{4v} , C_6 , C_{6v} .) Die Streudichte kann dann als Summe der s symmetrisch äquivalenten Moleküle in der Elementarzelle dargestellt werden.

$$\rho(xyz) = \sum_{i=1}^s \rho_i(xyz)$$

Entsprechend kann die Pattersonsynthese Eq. 3 als Summe von Faltmolekülen P_{ij} [18] geschrieben werden. P_{ij} ist das Faltungsintegral zwischen dem Molekül i und dem Molekül j .

$$P(uvw) = \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s \int \int \int \rho_i(xyz) \rho_j(u+x, v+y, w+z) dx dy dz$$

$$= \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s P_{ij}(uvw) \quad (4)$$

Als grundlegende Bedingung wird jetzt vorausgesetzt, dass jeweils ein oder mehrere Faltmoleküle zu endlichen Bereichen B_j zusammengefasst werden können,

die sich gegenseitig nicht überlappen und die in der Pattersonsynthese sicher erkannt und nur auf eine einzige Art separiert werden können. Da dem Faltmolekül die doppelte Ausdehnung gegenüber dem ursprünglichen Molekül zukommt und zudem mehr Faltmoleküle als Moleküle auftreten, wird die Separierbarkeit nur für sehr kleine Molekülstrukturen erfüllt sein, bei denen das Verhältnis der Molekülgrösse zum umgebenden Leerraum günstig ist. Dagegen wirkt sich vorteilhaft aus, dass bei annähernd gleichmässiger Verteilung der Streudichte auf den Molekülbereich die Faltmoleküle im innern Kern grosse Dichte zeigen. Für jeden vollständig separierten Bereich B_i kann die Integralgleichung Eq. 4 aufgelöst werden [19]. Die Vollständigkeit der Lösung für nichtpolare Raumgruppen folgt aus der Tatsache, dass bei diesen mehrere, verschiedenartige Faltmoleküle auftreten, die das gleiche Molekül jeweils in anderer Kombination zeigen. Bei den polaren Raumgruppen entsteht ein Lösungsspektrum, und es können unter Umständen homometrische Strukturen I. Art auftreten. Bei grossen Molekülen lässt sich die Separation nicht mehr vollständig durchführen, und es treten homometrische Strukturen II. Art auf. Damit lässt sich der folgende Eindeigkeitsatz aussprechen:

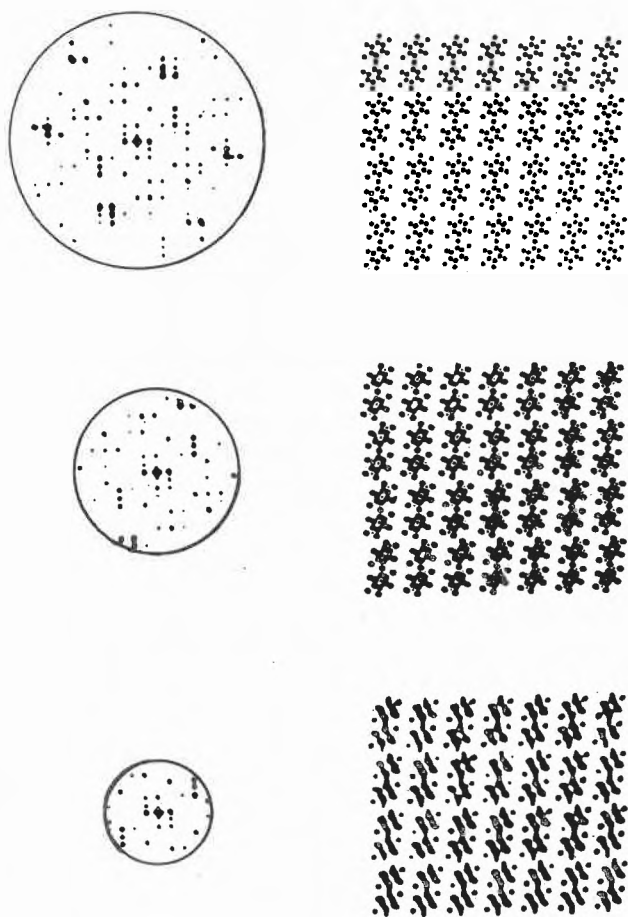


Abb. 5: Verminderung der Auflösung der Kristallstruktur (rechts) in Abhängigkeit des erfassbaren Beugungsbildes (links).

Bei nichtpolaren Raumgruppen ist die Kristallstruktur immer dann eindeutig, wenn die Pattersonsynthese nur auf eine Art in endliche Bereiche separiert werden kann.

Verschiedene Fehlerquellen vermindern die Lösungsgenauigkeit der Integralgleichung Eq. 4. Zum ersten zeigt die Pattersonsynthese keine vollständige Auflösung, da nur ein beschränkter Teil des Beugungsbildes erfassbar ist. Abb. 5 zeigt, wie sich die Auflösung bei zunehmender Einschränkung des Beugungsbildes vermindert.

Zum anderen kann die Abgrenzung der Bereiche B_i , auch bei kleinen Molekülen vielfach nicht ohne Überlappung der Randgebiete vorgenommen werden. Wegen der inneren Eigenschaften der Faltmoleküle wird es jedoch genügen, dass der Kern eines Bereiches frei von Überlappung durch Nachbarbereiche bleibt, um die Eindeutigkeit nachzuweisen. Die Frage nach der minimalen Grösse dieses Kerns ist jedoch noch Gegenstand weiterer Forschung. Diese Fehler wirken sich bei der Auflösung der Integralgleichung Eq. 4 sehr stark aus, so dass in der Anwendung erst eine Phasenverfeinerung, ausgehend von einem groben Modell, die endgültige Lösung bringt.

Enthält die Kristallstruktur Schweratome, so ist es meistens angebracht, diese durch Punktatome darzustellen. Die zugehörige Pattersonsynthese zeigt alle Vektoren zwischen diesen Punkten und wird als Vektorsatz bezeichnet (Abb. 2). Besitzt die Raumgruppe ein Symmetriezentrum, so enthält der Vektorsatz den für die Kristallstrukturanalyse wichtigen charakteristischen Vektorsatz [19–21]. Eine einfache Konstruktion des charakteristischen Vektorsatzes ist in Abb. 6 dargestellt. Der Verband der Schweratome wird in doppelter Grösse mit den Vektoren $r_{ii} = r_i + r_i$ aufgezeichnet. Anschliessend werden immer zwischen zwei Vektoren r_{ii} und r_{jj} die Kombinationsvektoren r_{ij} mit doppelter Multiplizität eingezeichnet. Immer drei Vektoren stehen somit in ausgezeichneter Konfiguration zueinander, und die Separation des charakteristischen Vektorsatzes kann systematisch erfolgen.

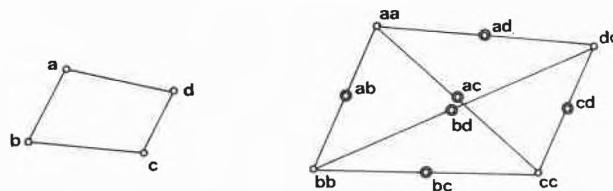


Abb. 6: Beispiel des charakteristischen Vektorsatzes.

- a) Hypothetische Atomanordnung
- b) Zugehöriger charakteristischer Vektorsatz

Bei Punktanordnungen ist die Nichtdurchdringung der Vektorsätze nicht mehr erforderlich, es genügt, dass die Vektoren sich nicht gegenseitig systematisch überlappen. Für Punktanordnungen kann der Eindeigkeitsatz sinngemäss formuliert werden.

Bei zentrosymmetrischen Raumgruppen ist die Anordnung der Punktatome immer dann eindeutig, falls der charakteristische Vektorsatz nur auf eine, nichtäquivalente Art separiert werden kann.

Bei den übrigen nichtpolaren Raumgruppen tritt der charakteristische Vektorsatz nur noch in Projektionen auf und die Separation ist wesentlich schwieriger, wenn nicht gar unmöglich. Da sich normalerweise verschiedenartige Vektorsätze durchdringen, ist nur noch eine Punktlösung möglich. Dagegen kann zum Beispiel der Verlauf der Elektronendichte zwischen den Atomzentren nicht mehr einwandfrei aus den Intensitäten allein bestimmt werden.

Diskussion

Im folgenden sollen an Hand einiger typischer Beispiele mögliche Auswirkungen und Folgerungen, die sich aus dem Eindeutigkeitssatz ergeben, besprochen werden.

Grosses Interesse richtet sich heute auf die Synthese von Dodecahedran, einem Molekül von ausgesprochener Schönheit und hoher Symmetrie [22–24].

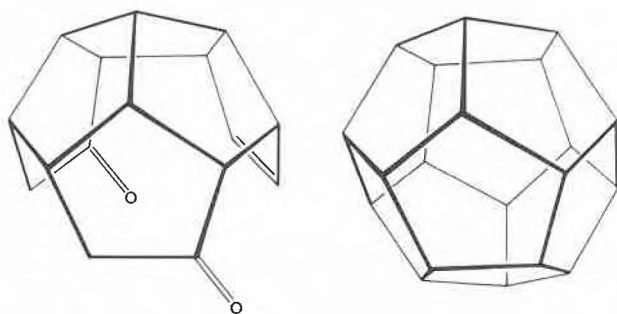


Abb. 7:

- a) Tetrahydro-C₁₆-hexaquinacen-1,9-dion
- b) Hypothetische Struktur von Dodecahedran

Bei der Strukturaufklärung einer Vorstufe von Dodecahedran, Tetrahydro-C₁₆-hexaquinacen-1,9-dion führten die bekannten statistischen Phasenbestimmungsmethoden nicht zum Ziel. Die mathematische Herleitung des Eindeutigkeitssatzes gibt unmittelbar ein Verfahren zur Strukturbestimmung an. Unter Ausnützung einiger einfacher Beziehungen daraus konnte ein erstes grobes Strukturmodell bestimmt werden [25], das sich anschliessend mühelos durch eine Phasenverfeinerung vervollständigen liess. Der Eindeutigkeitssatz zeigt, dass kleinere Molekülstrukturen, falls keine speziellen Verhältnisse vorliegen, bei den nichtpolaren Raumgruppen eindeutig bestimmt werden können. Das hier aufgezeigte Verfahren erlaubt dann die häufig auftretenden Startschwierigkeiten bei den statistischen Methoden zu umgehen und direkt in Kombination mit der Phasenverfeinerung [26, 27] eine wirkungsvolle Strukturanalyse durchzuführen.

Namhafte Schwierigkeiten traten bei der Kristallstrukturanalyse von Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en-bistri-phenyl-

phosphinplatin(0) auf [28]. Die trikline Elementarzelle enthält zwei Metallkomplexe, die annähernd durch ein Pseudosymmetriezentrum miteinander verbunden sind.

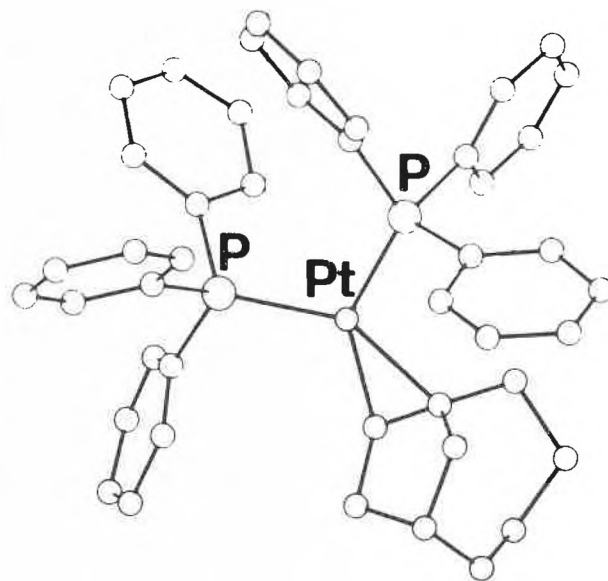


Abb. 8: Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en-bistri-phenylphosphinplatin(0).

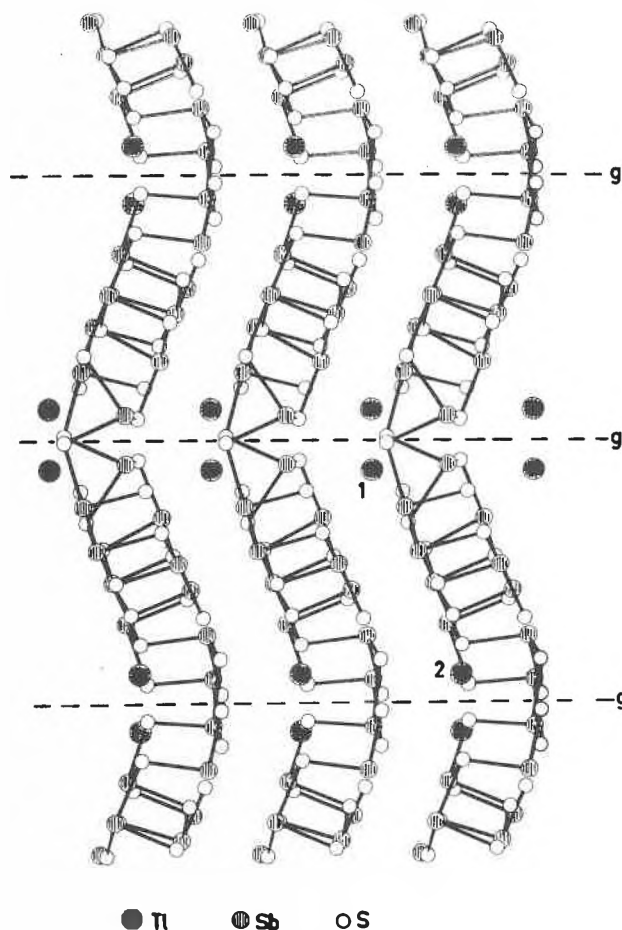


Abb. 9: Projektion der Kristallstruktur von synthetischem Parapierrotit parallel [101].

Dadurch entsteht eine teilweise systematische Überlappung von Faltmolekülbereichen und eine Separation kann nicht mehr vollständig vorgenommen werden. Die auf Grund der Schweratomphasen bestimmte Struktur zeigt vorerst vollständige Zentrosymmetrie. Es erwies sich dann als äusserst schwierig, aus der symmetrischen Anordnung herauszukommen, und die anschliessende Verfeinerung mit Hilfe der Ausgleichsrechnung führte auf teilweise unrealistische Bindungsabstände und -winkel. Der Eindeutigkeitssatz bestätigt nun, dass bei starker Überlappung sofort grosse Schwierigkeiten auftreten und dass auf Grund der Intensitäten allein die Struktur nicht mit endgültiger Sicherheit bestimmt werden kann.

Bei der Kristallstruktur von synthetischem Parapierrotit, einem Sulfosalz der Zusammensetzung TlSb_5S_8 , können vereinfachend Punktatome vorausgesetzt werden, denn in der zugehörigen Pattersonsynthese sind die Endpunkte der Metall-Metall-Vektoren als starke, markante Maxima leicht erkennbar und unter der grossen, aber endlichen Anzahl von Vektoren lässt sich der charakteristische Vektorsatz für die Metallatome auf eine einzige, nicht äquivalente Art systematisch separieren [29]. Der Eindeutigkeitssatz besagt nun, dass die Position der Metallatome eindeutig festgelegt ist, und die Lage der übrigen Atome kann mit Hilfe der Minimumfunktion [30] leicht bestimmt werden.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei dem Sulfosalz Jordanit, $\text{Pb}_{28}\text{As}_{12}\text{S}_{46}$ [31]. Ein Blick auf die Abb. 10 zeigt, dass in dieser Kristallstruktur alle Atome annähernd auf einem kommensurablen Teilgitter liegen. In der zugehörigen Pattersonsynthese kommt es daher zu einer ganz systematischen Überlappung der Vektoren, und eine eindeutige Separierung ist nicht mehr möglich. Die Kristallstrukturbestimmung erwies sich dann auch als äusserst schwierig, und die Eindeutigkeit der gezeigten Lösung kann nicht nachgewiesen werden.

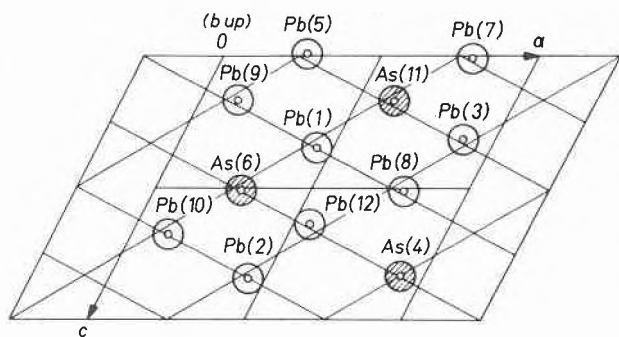


Abb. 10: Projektion der Kristallstruktur von Jordanit parallel [010].

Bereits seit den Anfängen der Kristallstrukturanalyse wurde versucht, genaue Elektronendichten in Kristallen zu bestimmen. Die Röntgenstrahlen werden an den Elektronen gebeugt und die Rücktransformation des Beugungsbildes ergibt die Elektronendichteverteilung im Kristallgitter. Die Atome sind dann als Zentren

hoher Elektronendichte in der Fouriersynthese Eq. 1 erkennbar. Grosses Interesse richtet sich auf die Bestimmung genauer Elektronendichten in den zwischenatomaren Bindungen. Kürzlich wurden solche Elektronendichtebestimmungen an Äthan, C_2H_6 , Äthylen, C_2H_4 , und Acetylen, C_2H_2 , vorgenommen [32]. Die Abb. 11 a zeigt links eine Projektion der Kristallstruktur von Äthan und rechts ist die Elektronendichte auf der C–C-Einfachbindung dargestellt. In der Abb. 11 b ist links die Projektion der Kristallstruktur von Äthylen und rechts die Elektronendichte auf der C=C-Doppelbindung dargestellt. Die experimentell bestimmten Elektronendichten betragen $0,35 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ für die Einfachbindung und $0,43 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ für die Doppelbindung.

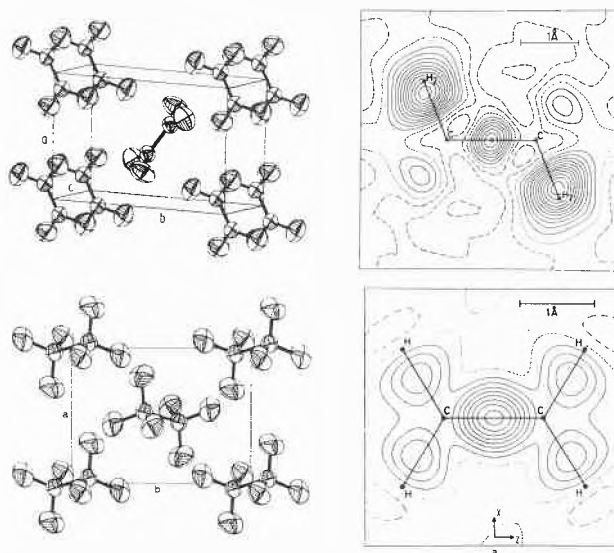


Abb. 11: Elektronendichte auf der C–C-Einfach- und Doppelbindung. Linien gleicher Elektronendichte sind $0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ auseinander. Gestrichelte Linien zeigen negative Werte.

a) Äthan
b) Äthylen

Bereits in einer früheren Arbeit [33] wurde die Elektronendichte auf der C–C-Einfachbindung im Diamantgitter zu $0,7 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ bestimmt (siehe Abb. 12). Auffallend ist die grosse Diskrepanz zwischen der C–C-Einfachbindung in Äthan und im Diamantgitter, man muss sich füglich fragen, ob diese Elektronendichten der Wirklichkeit entsprechen.

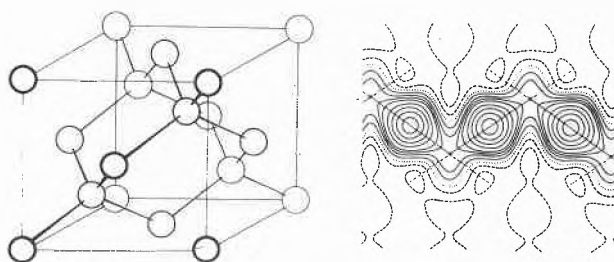


Abb. 12: Elektronendichte auf der C–C-Einfachbindung im Diamantgitter, Linien gleicher Elektronendichte sind $0,10 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ auseinander. Gestrichelte Linien zeigen negative Werte.

Bei Äthan ist die Separation der Pattersonsynthese zu mindest näherungsweise möglich, und mit der Annahme, dass die Elektronendichte in den grossen Zonen zwischen den Molekülen annähernd Null ist, wird diese auf dem Molekülbereich selber vollständig und eindeutig bestimmt. Dagegen ist beim Diamantgitter eine Separation nicht mehr möglich, denn es tritt hier eine systematische Überlappung der Teilpattersonsynthesen auf. Wohl können die Atomzentren bestimmt werden, jedoch der genaue Verlauf der Elektronendichte ist einzig aus den gemessenen Intensitäten nicht eindeutig bestimmbar. Das gleiche Problem tritt auch bei der Elektronendichtebestimmung von Steinsalz, NaCl, auf [34, 35].

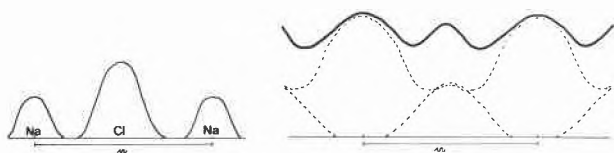


Abb. 13: Überlappung der Teilpattersonsynthesen in Richtung der Na-Cl-Bindung.

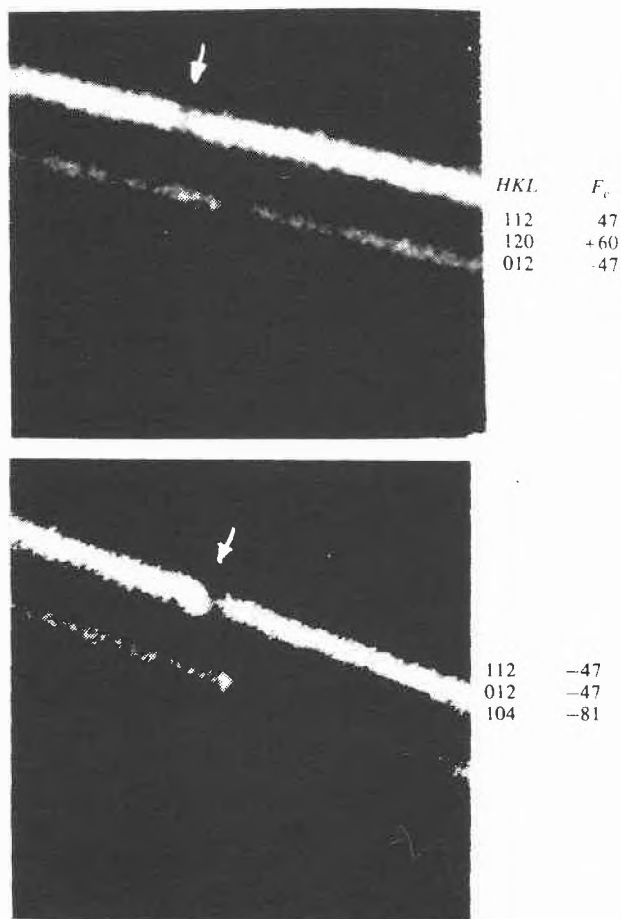


Abb. 14: Beugung eines divergenten Röntgenstrahles an α -Aluminiumoxid im Dreistrahlfall. Der exakte Dreistrahlfall ist mit einem Pfeil markiert.

- a) Positive Strukturinvariante
b) Negative Strukturinvariante

Abb. 13b zeigt, wie sich in Richtung der Na-Cl-Bindung die Teilpattersonsynthesen vollständig überlappen. Die Maxima zeigen wohl die genaue Position der Atome, aber der Verlauf der Elektronendichte zwischen den Atomen kann nur bestimmt werden, falls es gelingt, die richtige Separation vorzunehmen, was jedoch nur durch zusätzliche Informationen ermöglicht wird. Der Eindeutigkeitssatz zeigt also, dass für Koordinationsstrukturen einzig auf Grund der gemessenen Intensitäten eine eindeutige Elektronendichtebestimmung nicht durchführbar ist. Am sichersten wird die fehlende Information durch die Phasen ergänzt. Bei dem bereits auf die Anfänge der Kristallstrukturanalyse zurückgehenden Problem der Phasenmessung scheint nun ein erster Erfolg erzielt worden zu sein. In einem vielbeachteten Vortrag am XI. internationalen Kongress für Kristallographie hat Ben Post über direkte Phasenmessung an annähernd ideal kristallisiertem Germanium und an wenig perfektem α -Aluminiumoxid berichtet [36]. Die Methode beruht auf dem Effekt von Borrmann [37], dass im exakten Dreistrahlfall die Absorption wesentlich geringer als im normalen Zweistrahlfall ist. Abb. 14 zeigt die Röntgenbeugung an α -Aluminiumoxid im Dreistrahlfall. Für negative Strukturinvarianten ist die Zunahme der Absorption links und rechts vom exakten Dreistrahlfall verschieden (Abb. 14b), während sie bei positiven Strukturinvarianten annähernd gleich ist (Abb. 14a). Es muss heute eine Neubegründung der Elektronendichtebestimmung an Koordinationsstrukturen stattfinden, denn nur durch Phasenmessung können gesicherte Resultate erzielt werden. Hier öffnet sich dem Kristallographen ein neues, grosses Arbeitsgebiet. Der Vollständigkeit halber soll noch kurz auf die Eindeutigkeit bei der Strukturbestimmung von Proteinen und Viren eingegangen werden. Bei diesen Makromolekülen kann die Separation der Pattersonsynthese nicht mehr vorgenommen werden, da zu starke Überlappungen auftreten. Einzig aus den Intensitäten lässt sich somit eine eindeutige Lösung nicht erbringen. Die Proteinkristallographen haben nun immer Phasen mit Hilfe von verschiedenen Schweratomderivaten bestimmt. Können die Schweratompositionen in bezug auf einen gemeinsamen Ursprung sicher bestimmt und kann mit genügender Genauigkeit gemessen werden, so erhält man innerhalb der erzielten Auflösung gesicherte Strukturdaten.

Ich hoffe mit diesem Eindeutigkeitssatz gezeigt zu haben, wo die Probleme in der Kristallstrukturanalyse liegen und wo die weitere Forschung ansetzen muss. Einerseits gelingt es auf Grund des Satzes, neue Methoden für die Strukturanalyse zu entwickeln, andererseits zeigt er ganz klar, dass Elektronendichtebestimmungen an einfachen Koordinationsstrukturen mit den herkömmlichen Verfahren nicht möglich sind und dass die Phasenmessung an annähernd ideal gebauten Kristallen unbedingt notwendig ist.

Literatur

- 1 W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue: Sitzungsbericht der Bayrischen Akad. Wiss. 1915, 303.
- 2 W. H. Bragg and W. L. Bragg: Proc. Roy. Soc. A 88, 1913, 428.
- 3 A. C. Bloomer, J. N. Chapness, G. Bricogne, R. Staden and A. Klug: Nature 276 (1978) 362.
- 4 S. C. Harrison, A. J. Olson, C. E. Schutt and F. K. Winkler: Nature 276 (1978) 368.
- 5 L. Pauling and M. M. Shappel: Z. Kristallogr. 75 (1930) 128.
- 6 W. Nowacki: Fouriersynthese von Kristallen und ihre Anwendung in der Chemie. p. 137. Verlag Birkhäuser, Basel, 1952.
- 7 A. L. Patterson: Phys. Rev. 65 (1944) 195.
- 8 G. Menzer: Z. für Naturforschung 4a (1949) 11.
- 9 R. Hosemann and S. N. Bagchi: Acta Crystallogr. 7 (1954) 237.
- 10 R. K. Bullough: Acta Crystallogr. 14 (1961) 257.
- 11 R. K. Bullough: Acta Crystallogr. 17 (1964) 295.
- 12 M. J. Buerger: Z. Kristallogr. 143 (1976) 79.
- 13 M. J. Buerger: Z. Kristallogr. 145 (1977) 371.
- 14 A. L. Patterson: Phys. Rev. 46 (1934) 372.
- 15 D. C. Champeney: Fourier Transforms and their Physical Application. Academic Press, London, 1972.
- 16 P. Engel: Z. Kristallogr. 137 (1973) 433.
- 17 P. Engel: Verhandlungen der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft (1973) 168.
- 18 W. Hoppe: Z. Elektrochemie u. angew. phys. Chemie 61 (1957) 1076.
- 19 P. Engel: Z. Kristallogr. (1979), im Druck.
- 20 P. Engel: Acta Crystallogr. B 24 (1968) 77.
- 21 P. Engel: Z. Kristallogr. 134 (1971) 180.
- 22 R. B. Woodward, T. Fukunaga and R. C. Kelly: J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 3162.
- 23 P. E. Eaton and R. H. Mueller: J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 1014.
- 24 L. A. Paquette, M. J. Wyvratt, O. Schaller, D. F. Schneider, W. J. Begley and R. M. Blankenship: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 6744.
- 25 P. Engel: Z. Kristallogr. (1979), im Druck.
- 26 J. Karle: Acta Crystallogr. B 24 (1968) 182.
- 27 J. Gassmann: Acta Crystallogr. A 32 (1976) 274.
- 28 P. Engel: unpubliziert.
- 29 P. Engel: Z. Kristallogr. (1979), im Druck.
- 30 M. J. Buerger: Vector space. John Wiley + Sons Inc. New York 1959.
- 31 T. Ito and W. Nowacki: Z. Kristallogr. 139 (1974) 161.
- 32 G. J. H. Van Nes: Dissertation, Universität Groningen 1978.
- 33 B. Dawson: Acta Crystallogr. A 25 (1969) 12.
- 34 M. Renninger: Acta Crystallogr. 5 (1952) 711.
- 35 S. Göttlicher: Acta Crystallogr. B 24 (1968) 122.
- 36 B. Post: Acta Crystallogr. A 35 (1979) 17.
- 37 G. Borrmann und W. Hartwig: Z. Kristallogr. 121 (1965) 401.

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.

Synthese von neuen Heptalenderivaten *

Von Werner Bernhard **, Hans-Rudolf Zumbrennen *** und Hans-Jürgen Hansen ****

Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i. Ü.

Abstract

Guaiazulene (9), in boiling 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, reacts with dimethyl acetylenedicarboxylate (ADM) to yield dimethyl 7-isopropyl-5,10-dimethylheptalene-1,2-dicarboxylate (10) as the main product and dimethyl 7-isopropyl-4-methylazulene-1,2-dicarboxylate (11) as a by-product (see scheme 2). A second heptalene derivative, occurring only in minor amounts in the reaction mixture, was found to be formed from 10 in a consecutive thermal reaction (scheme 2). Its structure, namely dimethyl 7-isopropyl-5,10-dimethylheptalene-1,3-dicarboxylate (13), was established by spectroscopic means (for cyclic voltametry of the new compounds see figure and table). Both heptalene derivative 10 and 13, as well as the heptalene compound formed in the reaction of ADM with vetivazulene (see footnote 2), exhibit in ¹H- and ¹³C-NMR-spectroscopy isopropyl moieties with diastereotopic methyl groups, i. e. the chiral heptalene structure does not invert according to the NMR time scale.

Heptalen [1, 2], das im Grundzustand vermutlich C₂-Symmetrie besitzt und damit chiral ist (vgl. [3–5]), und 3,8-disubstituierte Heptalene [6, 7] lassen sich nur in mehrstufigen Synthesen durch Ringerweiterung von Naphthalinabkömmlingen um zwei Kohlenstoffatome herstellen. Ein bedeutender Fortschritt wurde 1976 erzielt, als es Hafner et al. [8] gelang, Azulene (1) bzw. sein 4,6,8-Trimethylderivat 2 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) in siedendem Tetralin in einem Schritt zu Heptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (4) bzw. zu einem schwer trennbaren Gemisch aus 6,8,10-Trimethylheptalen-1,2- und -2,3-dicarbonsäuredimethylester (5 und 6) umzusetzen. Neben den Heptalenderivaten wurden in geringen Mengen noch Azulene- bzw. 4,6,8-Trimethylazulene-1,2-dicarbonsäuredimethylester (7 bzw. 8) sowie ein 1,2-Cyclopent[cd]azulen- bzw. Acenaphthenderivat erhalten [8] (Schema 1). Als Zwischenstufe der Reaktion wurde die dipolare Form 3 postuliert, deren C(8a)- bzw. C(2)-Ringschluss mit nachfolgender Cyclobuten-Ringöffnung die Produkte 4 bzw. 5 und 6 liefert, wohingegen die Azulene-

* Eingegangen am 16. Juli 1979

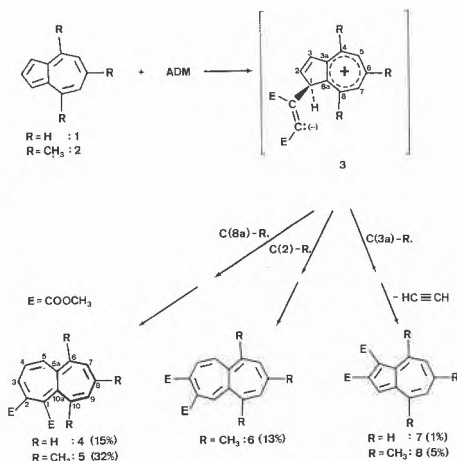
** Teil der geplanten Dissertation.

*** Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg i. Ü.

**** Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1705 Freiburg i. Ü.

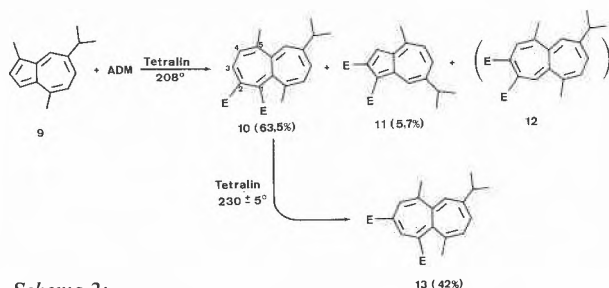
derivate **7** und **8** aus dem C(3a)-Ringschluss von **3** mit anschliessender [2 + 8]-Cycloreversion unter Abspaltung von Acetylen resultieren¹.

Wie wir fanden, lässt sich die Hafnersche Reaktion in ausgezeichnete Weise auf Gujazulen (**9**) übertragen². Seine Umsetzung mit überschüssigem ADM in siedendem Tetralin ergab als einheitliches Produkt den gelben 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**10**) in 63,5% Ausbeute und 7-Isopropyl-



Schema 1: Nach Hafner et al. [8].

4-methylazulen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**11**) in 5,7% Ausbeute (Schema 2). Der gemäss einem C(2)-Ringschluss (Schema 1) zu erwartende 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**12**) konnte im Reaktionsgemisch nicht entdeckt werden (Nachweisbarkeitsgrenze ~0,5%). Dafür fanden wir aber in geringen Mengen ein rotes Heptalenderivat, dem die Struktur des 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,3-dicarbonsäuredimethylesters (**13**) zugeordnet werden muss. Die 1,3-Stellung der Methoxycarbonylgruppen liess vermuten, dass **13** ein Folgeprodukt von **10** (eventuell **12**) darstellt.



Schema 2:

¹ Folgeprodukte des auch denkbaren C(8)-Ringschlusses sind die erwähnten 1,2-Cyclopent[cd]azulen- bzw. Acenaphthen-abkömmlinge [8].

² Vorversuche zeigten, dass Vetivazulen in gleicher Weise reagiert, wobei als Hauptprodukt 4-Isopropyl-6,10-dimethylheptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester und als weiteres Produkt wahrscheinlich 4,8-Dimethylazulen-1,2-dicarbonsäuredimethylester erhalten wird.

Tatsächlich wurde **13** beim Erhitzen von **10** in Tetralin auf 230 ± 5° in langsamer Reaktion neben geringeren Anteilen farbloser Produkte gebildet³. Über den Mechanismus dieser neuartigen Heptalen-Heptalen-Umlagerung können wir noch keine detaillierten Angaben machen. Orientierende Experimente mit 3-d-**10** – gewonnen durch Reaktion von 3-Deuterioguajazulen (3-d-**9**) mit ADM – weisen auf einen C(2), C(3)-Platzwechsel bei der Umlagerung **10** → **13** hin, denn 3-d-**10** lieferte beim Erhitzen auf 230 ± 5° zur Hauptsache 2-d-**13**. Eine C(2), C(3)-Vertauschung in **10** könnte intermolekular durch Ringschluss zwischen C(1) und C(4), nachfolgender Cycloreversion unter intermediärer Bildung von Propiolsäuremethylester und Guajazulen-3-carbonsäuremethylester und erneuter, inverser Anlagerung des Propiolsäuremethylester an das Azulenderivat (gemäss Schema 1) erfolgen. Dieser intermolekulare Weg von **10** zu **13** lässt sich jedoch ausschliessen, denn es gelang uns nicht, Guajazulen-3-carbonsäuremethylester in Tetralin bei 230° mit Propiolsäuremethylester zu **13** umzusetzen, d.h. die Bildung von **13** aus **10** erfolgt wahrscheinlich intramolekular.

Die Struktur der neuen Heptalenderivate **10** und **13** ergibt sich eindeutig aus ihren spektralen Daten (vgl. exper. Teil sowie [8]). Im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) von **10** findet man für H-C(3) und H-C(4) je ein Dublett (J = 6,2 Hz) mit Feinstruktur bei 7,3 bzw. 6,10 ppm, was für die Methoxycarbonylgruppen nur die C(1)- und C(2)-Stellung erlaubt. Die C(1)- und C(3)-Stellung der Methoxycarbonylgruppen bei **13** folgt aus der Beobachtung, dass im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) dieser Verbindung für H-C(2) und H-C(4) zwei Singulette bei tiefem Feld (7,85 und 7,63 ppm) auftreten. Dass **10** und **13** die eine Methoxycarbonylgruppe an C(1) tragen, ergibt sich aus Verschiebungsexperimenten mit Eu(fod)₃ in CDCl₃. Die grössten Verschiebungsgradienten G (vgl. [9]) werden nämlich – abgesehen von den Protonen der Methoxycarbonylgruppen (vgl. exper. Teil) – bei **10** für H-C(3) (G = 7,28) und CH₃-C(10) (G = 1,73) und bei **13** für H-C(2) (G = 12,7), H-C(4) (G = 8,63) sowie CH₃-C(10) (G = 2,79) beobachtet. Die vergleichbar grossen G-Werte für CH₃-C(10) stehen im Einklang mit der räumlichen Nähe von CH₃OOC-C(1) und CH₃-C(10) in **10** und **13**. Auf die vicinale Lage der Methoxycarbonylgruppen in **10** und die 1,3-Lage in **13** weisen auch die Massenspektren der beiden Verbindungen hin, denn während bei **10** der Basispik bei m/e = 198 (M⁺-ADM) gefunden wird, fehlt dieser Pik im Massenspektrum von **13**. Andererseits nimmt im Massenspektrum von **13** im Vergleich zu jenem von **10** die Intensität des (M⁺-HC≡CCOOCH₃)-Piks etwa um das

³ Beim Erhitzen von reinem **13** in Tetralin auf 230° wird kein **10** gebildet.

⁴ Eu(fod)₃ = Tris(1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyloctadionato)europium.

Dreifache zu (M^+ als Bezugspik), was im Einklang mit der für **13** zu erwartenden, dreimal grösseren statistischen Wahrscheinlichkeit der Abspaltung von Propiolsäuremethylester steht.

Von besonderem Interesse ist der Befund, dass in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **10** und **13** für die CH_3 -Gruppen des Isopropylrestes an C(7) jeweils zwei Signale gefunden werden, d.h. die CH_3 -Gruppen sind diastereotop, was die chirale Struktur des Heptalengrundgerüsts von **10** und **13** spektroskopisch belegt⁵.

Der Heptalengrundkörper (12e) erfährt bei der Reduktion zum Radikalanion und Dianion (14e) Änderungen in der Struktur (D_{2h} -Symmetrie) und Elektronenverteilung [3, 10]. Mit dem Ziel, weiteren Aufschluss über die Struktur der Heptalenderivate **10** und **13** zu erhalten, haben wir deshalb ihr Reduktionsverhalten mit dem von Heptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (**4**), von dem eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt [4], mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie verglichen (vgl. exper. Teil). In Abb. 1 zeigen a) bis c) typische cyclische Voltammogramme (CV) der Heptalene **4**, **10** und **13**, und in der Tabelle sind die dazugehörigen Halbwellenpotentiale $E_{1/2}$ sowie diejenigen vom Heptalen selbst [3] aufgeführt. Man erkennt, dass die CV von **4** und **10** entsprechend ihrer gleichen Heptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester-Struktur einander sehr ähnlich sind, wobei die Halbwellenpotentiale von **10** in der ersten und zweiten Stufe um 0,22 bzw. 0,25 V negativer sind, was sicher auf die Einflüsse der Alkylsubstituenten bei letzterem zurückzuführen ist. Bei **10** ist das Dianion dementsprechend auch deutlich instabiler als bei **4**. Bei grossen Potentialvorschubgeschwindigkeiten (100 V/s) kann aber auch das Dianion von **10** vollständig zum Radikalanion zurückoxidiert werden. Anders liegt der Fall beim Heptalenderivat **13**. Hier lässt sich zwar das Radikalanion zu **13**, nicht aber mehr das Dianion zum Radikalanion (auch nicht bei hohen Potentialvorschubgeschwindigkeiten; z. B. 100 V/s) zurückoxidieren. Ein deutlicher Unterschied wird auch in der Differenz der ersten und zweiten Halbwellenpotentiale festgestellt. Während sie bei **4** und **10** etwa gleich gross ist (0,25 bzw. 0,28 V), beträgt sie bei **13** etwa 0,6 V. Ausserdem besitzen **4** und **13** etwa gleich grosse erste Halbwellenpotentiale, obwohl **13** drei Alkylsubstituenten trägt. Wir nehmen an, dass die sterisch nicht behinderte Methoxycarbonylgruppe an C(3)

bei **13** (vgl. [5]) gut die negative Ladung im Sinne der Struktur **14** übernehmen kann und so das Radikalanion im Vergleich zum Dianion bei **13** gut stabilisiert ist. Die Röntgenstrukturanalyse von **4** zeigt, dass hier die Methoxycarbonylgruppen an C(1) und C(2) im Kristall um 30° bzw. 25° gegen die Ringe verdreht sind [4], d.h. weniger gut geeignet sein sollten, im Radikalanion die negative Ladung konjugativ zu stabilisieren.

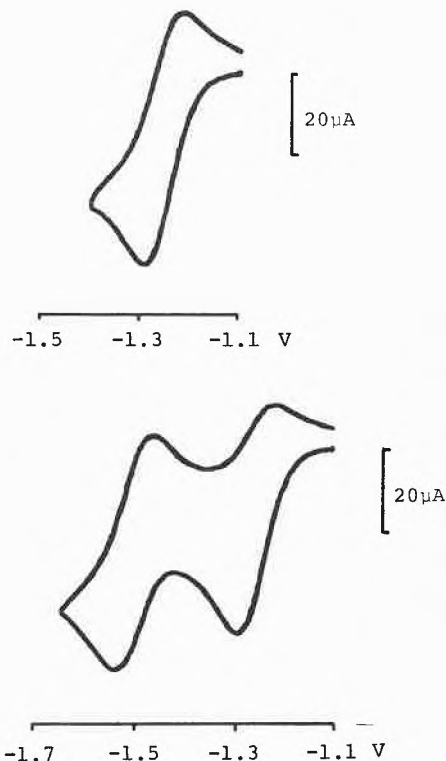


Abb. 1a

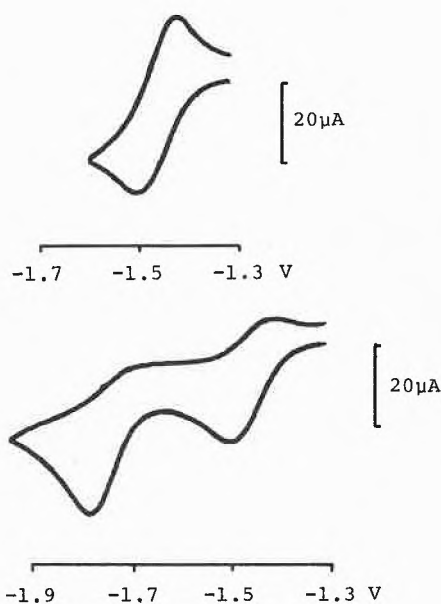


Abb. 1b

⁵ Auch beim Heptalenderivat aus ADM und Vetivazulen (vgl. Fussnote 2) besitzt die Isopropylgruppe an C(4) laut 1H -NMR-Spektrum diastereotopie Methylgruppen. Wir untersuchen zur Zeit die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von **10** und **13**. Qualitativ lässt sich sagen, dass bei **10** weder im 1H noch ^{13}C -NMR-Spektrum bis 120° Änderungen beobachtet werden, insbesondere tritt keine Koaleszenz der Signale der Isopropylgruppe ein. Bei **13** werden Änderungen sowohl im 1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet. Doch tritt auch hier bis etwa 50° offenbar keine Koaleszenz der Signale der Isopropylgruppe ein.

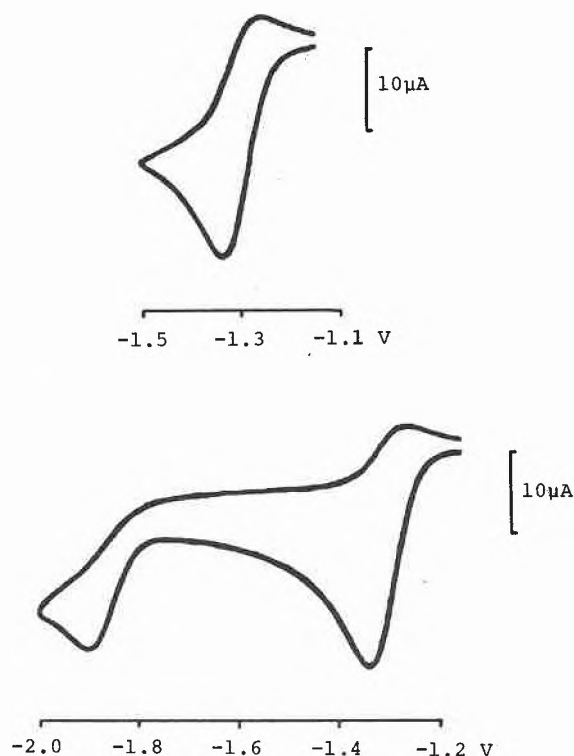
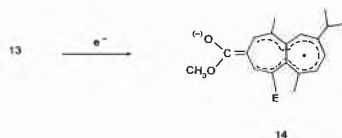


Abb. 1: Cyclische Voltammogramme von a) Heptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (4), b) 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (10) und c) 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,3-dicarbonsäuredimethylester (13); oben erste Reduktionswelle mit Rückoxidation, unten zweite Reduktionswelle mit Rückoxidation; Potentialvorschubgeschwindigkeit 1 V/s.



Schema 3

Experimenteller Teil

Allgemeiner Teil. – UV-Spektren (Hexan) mit einem Beckman-25-Gerät (nm, log ϵ). – IR-Spektren (CCl_4) mit einem Perkin-Elmer-457-Gerät (cm^{-1} ; w = schwach, m = mittel, s = stark). – ^1H -NMR-Spektren bei 90 MHz mit einem Varian-EM-390-Gerät (ppm, TMS = 0; Kopplungskonstanten in Hz; s = Singulett, d = Dublett, se = Septuplett); ^{13}C -NMR-Spektren bei 25,2 MHz mit einem Varian-XL-100-Gerät in FT-Weise. – Hochaufgelöste Massenspektren bei 70 eV mit einem Varian-Mat-711-Gerät (Pike in m/e, rel. %). – C,H-Analysen mit einem Perkin-Elmer-240-Elemental-Analyser.

1. Umsetzung von 7-Isopropyl-1,4-dimethylazulen (9) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) (vgl. [8], [11]): Durch eine Lösung von 10,0 g (50,4 mmol) 9 in 100 ml trockenem Tetralin wurde bei 20° während 15 Min. trockener Stickstoff geleitet, dann 7,0 ml (57 mmol) ADM zugegeben und die Lösung unter Stickstoff gekocht. Der Reaktionsverlauf wurde mit Dünnschichtchromatographie (DC, Kieselgel, Hexan/Äther 1:1) verfolgt. Da nach 3 Std. im DC keine Veränderung mehr festzustellen, 9 ($R_f = 0,60$) aber noch in grösseren Mengen vorhanden war, wurden nochmals 3,0 ml (25 mmol) ADM zugesetzt. Nach weiteren

1,5 Std. Kochen wurden nochmals 2,0 ml (16 mmol) ADM zugegeben und noch 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Danach war im DC nur noch wenig 9 zu erkennen. Dafür traten der intensiv gelb gefärbte Fleck ($R_f = 0,29$) von 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (10) und der dunkelviolett gefärbte Fleck ($R_f = 0,27$) von 7-Isopropyl-4-methylazulen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (11) auf. Ein braunroter Fleck ($R_f = 0,42$) von wesentlich geringerer Intensität zeigte die Anwesenheit von 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,3-dicarbonsäuredimethylester (13, vgl. Abschnitt 2) an. Daneben waren noch eine Reihe weiterer Flecken geringer Intensität zu erkennen. Die Reaktionslösung wurde nach dem Abkühlen im Eisbad während einer Woche im Gefrierfach eines Eisschranks stehengelassen. Dabei schieden sich 8,9 g 10 in derben dunkelgelben Kristallen ab. Die Mutterlauge wurde bei ca. 50°/0,1 Torr im Rotationsverdampfer eingengt und das Konzentrat an 500 g Kieselgel mit Hexan/Äther (7:3) als Eluens chromatographiert. Nach Vorfraktionen (470 mg), die im wesentlichen 9 und ein Produkt unbekannter Struktur enthielten, wurden nochmals 2,0 g 10 eluiert. Eine Zwischenfraktion (295 mg) enthielt hauptsächlich 10 und den Azulendicarbonsäuredimethylester 11, der in den nachfolgenden Fraktionen (955 mg) nahezu rein erhalten wurde. Weitere Fraktionen enthielten noch eine Reihe sehr schwach gefärbter Produkte, die nicht näher untersucht wurden. 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (10): Ausbeute 10,9 g (63,5%); gelbe monoklin-prismatische Kristalle⁶ vom Smp. 141–142,5° (Tetralin). – UV: λ_{max} 209(4,38), 253(4,17), 277(4,09), 330S (breit, 3,13), λ_{min} 235(4,14), 270(4,08). – IR: (KBr): 3010w, 2950m, 2910w, 2860w, 1725s, 1715s, 1645w, 1575m, 1525w, 1430m, 1250s, 1225s, 1195s, 1165m, 1090m, 1075m, 1040m, 1000w, 980w, 915w, 895w, 860w, 840w, 795w, 785w, 765w, 740m, 700w, 675w, 633w, 612w; (CCl_4): 3005w, 2950m, 2940m, 2860m, 1715s (breit), 1635w, 1565m, 1450m, 1435m, 1425m, 1375w, 1275m, 1255s, 1245s, 1220s, 1185s, 1145m, 1085m, 1070w, 1045m, 995w, 860w, 840w, 825w, 740w. – ^1H -NMR (CCl_4): 7,30 (d mit Feinstr., J(3,4) = 6,2, 1H, H-C(3)); 6,17 (d mit Feinstr., J(8,9) = 6,9, 1H, H-C(8))⁷ 6,10 (d mit Feinstr., 1H, H-C(4))⁷ 5,98 (d mit Feinstr., 1H, H-C(9))⁷; 5,73 (breites s, 1H, H-C(6)), 3,63 und 3,60 (je 1s, je 3H, $\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}(1,2)$), 2,45 (se, J = 6,9, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(7)$); 2,03 (t-artig, J($\text{CH}_3-\text{C}(5)$, H-C(3)) $\approx$ J($\text{CH}_3-\text{C}(5)$, H-C(4)) $\approx$ 0,9, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}(5)$); 1,93 (breites s, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}(10)$); 1,08 und 1,05 (je 1d, J = 6,9, je 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(7)$). – Bestimmung der G-Werte [9] mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in CDCl_3 : H-C(3) = 7,28, H-C(4) = 0,93, H-C(6) = 0,91, H-C(8) = 1,11, H-C(9) = 1,44, $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ = 0,59, $\text{CH}_3-\text{C}(10)$ = 1,73, $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}(1)$ und $-\text{C}(2)$ = 5,64 und 2,28. – ^{13}C -NMR (CCl_4): $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}(1)$ und $-\text{C}(2)$ bei 166,0(s) und 165,6(s); C(1) bis C(10a) des Heptalenringes bei 147,4(s), 142,4(s), 142,3(s), 138,3(d), 132,4(s), 131,6(s), 128,4(s), 126,9(d), 125,3*(2d), 124,9*(d) und 123,3*(s)⁸; $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}(1)$ und $-\text{C}(2)$ bei 51,2(q) und 51,0(q); Alkylseitenketten bei 35,4(d), 25,1(q), 22,9(q), 22,5(q) und 22,1(q). – MS: 340,1673 ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$; M^+ , 75), 325 ($M^+-\text{CH}_3$, 23), 309 ($M^+-\text{CH}_3\text{O}$, 43), 308 ($M^+-\text{CH}_3\text{OH}$, 31), 300 ($M^+-\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$; 20), 293, 1177 ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$; $M^+-\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$, 26), 281 ($M^+-\text{CH}_3\text{OOC}$, 37), 272,1028 ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$; $M^+-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, 20), 256, 1458 ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$; $M^+-\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$, 16), 242,1328 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$; $M^+-\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$, 41), 221,1337 ($\text{C}_{17}\text{H}_{17}$; $M^+-\text{COOCH}_3 + \text{HCOOCH}_3$, 16), 198,1387 ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}$; $M^+-\text{ADM}$; 100), 183 ($M^+-\text{CH}_3\text{OOC}\equiv\text{CCOOCH}_3 + \text{CH}_3$, 33), 153,0697 (C_{12}H_9 ; 18). $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (340,42) Ber. C 74,09 H 7,11% Gef. C 74,35 H 7,25%

⁶ Wir danken Herrn Dr. W. Nungesser, Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Freiburg i. Ü., für die Bestimmung der Kristallklasse.

⁷ Aus Entkopplungsexperimenten.

⁸ Die mit * bezeichneten Signale erscheinen in $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$ bei 125,7, 125,2, 124,9 und 122,7.

Tabelle 1: Daten der cyclischen Voltammetrie der Heptalendicarbonsäuredimethylester ^a

Verbindung	$H + e^- \rightleftharpoons H^-$				$H^- + e^- \rightleftharpoons H^{2-}$			
	v [V/s]	$E_{1/2}$ [V]	ΔE_p [V]	i_{pa}/i_{pc}	v [V/s]	$E_{1/2}$ [V]	ΔE_p [V]	i_{pa}/i_{pc}
Heptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (4)	0,1	-1,25	0,080	0,80	—	—	—	—
	1	-1,25	0,085	0,95	1	-1,50	0,084	0,95
	10	-1,25	0,133	1,00	10	-1,50	0,140	1,00
	100	-1,25	0,280	1,00	100	-1,52	0,280	1,00
7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (10)	0,1	-1,47	0,074	0,85	—	—	—	—
	1	-1,47	0,085	0,90	1	-1,75	0,106	0,40
	10	-1,46	0,128	0,95	10	-1,76	0,124	0,75
	100	-1,47	0,253	1,00	100	-1,79	0,219	0,95
7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,3-dicarbonsäuredimethylester (13)	1	-1,30	0,083	0,55	1	-1,9	—	—
	10	-1,29	0,095	0,95	10	-1,9	—	—
	100	-1,29	0,180	1,00	100	-1,9	—	—
	32	-1,41 ^b	—	—	32	-2,11 ^b	—	—

^a Halbwellenpotentiale gemessen in Dimethylformamid gegen SCE; v = Potentialvorschubgeschwindigkeit; i_{pa} bzw. i_{pc} = anodischer bzw. kathodischer Pikstrom; ΔE_p = Pikpotentialdifferenz, $E_{pa} - E_{pc}$.

^b Aus [3] entnommene und auf SCE umgerechnete Werte.

7-Isopropyl-4-methylazulen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (11): Ausbeute 850 mg (5,7%); grün-schwarze Nadeln vom Smp. 100–101,5° (Hexan). – UV: λ_{max} 205 (4,22), 218s (4,19), 244 (4,40), 297 (4,62), 308s (4,51), 345 (3,79), 367 (3,74), λ_{min} 226 (4,18), 264 (3,89), 327 (3,68), 358 (3,59). – IR (CCl₄): 2960s, 2930s, 2875m, 2860m, 1730s, 1695s, 1465m, 1450m, 1395w, 1378w, 1338w, 1235m, 1205m, 1145w, 1130w, 1120w, 1055w. – ¹H-NMR (CCl₄): 9,44 (d, J (8,6) = 2,1, 1H, H-C(8)); 7,53 (dxd, J (6,5) = 10,6, 1H, H-C(6)); 7,24 (s, 1H, H-C(3)); 7,18 (d, 1H, H-C(5)); 3,88 (2s, $\Delta\delta$ = 0,017, 6H, H₃COOC-C(1,2)); 3,13 (se, J = 7, 1H, (CH₃)₂CH-C(7)); 2,82 (s, 3H, CH₃-C(4)); 1,38 (d, 6H, (CH₃)₂CH-C(7)). – ¹³C-NMR (CDCl₃): CH₃OOC-C(1) und -C(2) bei 167,9 (s) und 165,4 (s); C(1) bis C(8a) des Azulenringes bei 149,5 (s), 147,5 (s), 139,8 (s), 139,3 (s), 138,8 (2d + mind. 1s), 130,3 (d) und 114,1 (d); CH₃OOC-C(1) und -C(2) bei 52,2 (q) und 51,4 (q); Alkylseitenketten: 38,5 (d), 24,6 (q) und 24,5 (q). – MS: 300 (M⁺, 100), 285 (76), 270 (35), 269 (79), 253 (43), 242 (20), 239 (15), 168 (38), 165 (48), 153 (35), 152 (43), 128 (45).

C₁₈H₂₀O₄ (300,35) Ber. C 71,98 H 6,71 %
Gef. C 71,91 H 6,79 %

2. Thermische Umlagerung von 10 in 7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,3-dicarbonsäuredimethylester (13): 1,00 g des voranstehend beschriebenen Heptalenderivates 10 wurden in 29 ml trockenem Tetralin gelöst, die Lösung in ein Bombenrohr übergeführt, dort zweimal unter Vacuum (0,01 Torr) mit reinem Stickstoff gespült und dann das Bombenrohr nach Evacuierung (0,01 Torr) abgeschmolzen. Nach siebzehnstündigem Erhitzen auf 230 ± 5°⁹ wurde die dunkelbraun-rote, klare Lösung bei 0,3 Torr und 90° im Rotationsverdampfer eingengt und die Restlösung auf 4 präp. Dünnschichtchromatographie (DC)-Platten (Kieselgel) verteilt und diese mit Hexan/Äther/Äthanol (8:1:0,5) entwickelt. Bei R_f = 0,20 lag die gelbe Zone des Ausgangsmaterials 10, das in 40 % Ausbeute zurückgewonnen wurde. Bei R_f = 0,33 befand sich 13 in einem breiten braunen Band, das eluiert wurde (~460 mg). Nochmalige Reinigung des Rohproduktes mittels präp. DC lieferte 400 mg eines DC-reinen roten Öls, das beim Stehenlassen bei 20° langsam kristallisierte.

7-Isopropyl-5,10-dimethylheptalen-1,3-dicarbonsäuredimethylester (13): Ausbeute 250 mg (25%); rubinrote triklin-pediale Kristalle⁶ vom Smp. 113,5–114,5° (Chloroform/Hexan oder Tetra-

chlorkohlenstoff). – UV: λ_{max} 210 (4,39), 279 (4,33), 334s (breit, 3,5), 424 (breit, 3,17), λ_{min} 244 (4,09), 376 (breit, 3,14). – IR (KBr): 3020w, 2990w, 2955m, 2925w, 2870w, 2850w, 1710s, 1703s, 1640w, 1610m, 1545m, 1505m, 1460w, 1433m, 1380w, 1370w, 1362w, 1313m, 1265s, 1235s, 1210s, 1185m, 1135m, 1123m, 1080w, 1060m, 1023m, 1007m, 960w, 925w, 897w, 873w, 845w, 838w, 800m, 788m, 770m, 745m. – ¹H-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 7,85 (s, 1H, H-C(2)); 7,63 (breites s, 1H, H-C(4)); 6,39 (s, 2H, H-C(8) und -C(9)); 5,74 (breites s, H-C(6)); 3,83 und 3,74 (je 1s, je 3H, H₃COOC-C(1,3)); 2,57 (se, J = 6,8, 1H, (CH₃)₂CH-C(7)); 1,81 (breites s, 3H, CH₃-C(5)); 1,60 (breites s, 3H, CH₃-C(10)); 1,14 (2 schwach separierte d¹⁰, 6H, (CH₃)₂CH-C(7)). – Bestimmung der G-Werte mit Eu(fod)₃ in CDCl₃: H-C(2) = 12,66, H-C(4) = 8,63, H-C(6) = 1,69, H-C(8) und H-C(9) = 1,30¹¹, CH₃-C(5) = 0,56, CH₃-C(10) = 2,79, CH₃OOC-C(1) und -C(3) = 7,0 und 5,0. – ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄): CH₃OOC-C(1) und -C(2) bei 166,9 (s) und 165,8 (s); C(1) bis C(10a) des Heptalenringes bei 150,1 (s), 145,8 (d), 142,1 (s), 137,2 (d), 135,9 (d), 133,4 (s), 132,0 (d), 129,1 (s), 128,8 (s), 127,6 (s), 124,8 (s) und 121,1 (d); CH₃OOC-C(1) und -C(3) bei 52,1 (q); Alkylseitenketten bei 35,0 (d), 22,8 (q), 22,6 (q), 17,7 (q) und 17,6 (q). – MS: 340,1658 (C₂₁H₂₄O₄; M⁺: 98), 325 (M⁺-CH₃, 21), 309 (M⁺-CH₃O, 16), 300 (M⁺-CH₃-C≡CH, 20), 293,1176 (C₁₉H₁₇O₃; M⁺-(CH₃ + CH₃OH), 19), 281 (M⁺-CH₃OOC, 22), 272,1050 (C₁₆H₁₆O₄; M⁺-(CH₃)₂CH-C≡CH, 36), 256,1441 (C₁₇H₂₀O₂; M⁺-HC≡C-COOCH₃, 61), 242,1283 (C₁₆H₁₈O₂; M⁺-CH₃-C≡C-COOCH₃, 100), 227,1059 (C₁₅H₁₅O₂, 14), 179,0862 (C₁₄H₁₁, 22), 178,0780 (C₁₄H₁₀, 14), 165,0706 (C₁₃H₉, 17).

C₂₁H₂₄O₄ (340,42) Ber. C 74,09 H 7,11 %
Gef. C 73,93 H 7,15 %

3. Cyclische Voltammetrie: Die elektrochemischen Messungen wurden in 1M Tetrabutylammoniumperchlorat-Lösung in Dimethylformamid unter Argon bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Konzentration der Heptalenderivate betrug dabei 5 · 10⁻³ M. Apparatur: Polarecord, Modell E506 mit VA-Scanner, Modell E612 (Metrohm). Die Stromspannungskurven wurden mit einem Speicheroszilloskop (Explorer III, Modell 604, Nicolet Instruments Corp.) aufgenommen. Es wurden Versuche mit den folgenden Elektroden durchgeführt: Pt, Glassy-Carbon und hängender Quecksilbertropfen. Letztere Elektrode ergab die besten Resultate. Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Kolomel-elektrode (SCE). Gegenelektrode war ein Pt-Blech.

¹⁰ Bei -50° werden 2d mit $\Delta\delta$ = 0,02 beobachtet.

¹¹ In Gegenwart von 0,3 Moläquiv. Eu(fod)₃ beobachtet man für H-C(8) und H-C(9) ein AB-System mit J(A,B) = 11,4 Hz.

⁹ Analytische Vorversuche hatten ergeben, dass die Ausbeute an 13 unter diesen Bedingungen maximal 30 % betrug. Daneben waren noch etwa 50 % 10 und eine Reihe weiterer, in kleinen Mengen gebildeter Produkte vorhanden. Bei längeren Erhitzungsdauern nahm die Ausbeute an 13 wieder ab.

Wir danken Herrn *F. Nydegger* und Herrn Dipl.-Chem. *M. Cosandey*, Organisch-chemisches Institut der Universität Freiburg i. Ü., für Elementaranalysen bzw. ^{13}C -NMR-Spektren und Herrn *W. Bild*, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, für die hochaufgelösten Massenspektren. Zu besonderem Dank sind wir Herrn Prof. *A. von Zelewsky*, Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg i. Ü., für die Zurverfügungstellung der Apparaturen für die cyclische Voltammetrie verpflichtet. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1 *H. J. Dauben Jr.* und *D. J. Bertelli*: *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4659.

- 2 *E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen* und *J. F. M. Oth*: *Angew. Chem.* 86 (1974) 777.
- 3 *J. F. M. Oth, K. Müllen, H. Königshofen, J. Wassen* und *E. Vogel*: *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2387.
- 4 *H. J. Lindner* und *B. Kitschke*: *Angew. Chem.* 88 (1976) 123.
- 5 *J. Stegemann* und *H. J. Lindner*: *Tetrahedron Letters* 29 (1977) 2515.
- 6 *E. Vogel* und *J. Ippen*: *Angew. Chem.* 86 (1974) 778.
- 7 *E. Vogel* und *F. Hogrefe*: *Angew. Chem.* 86 (1974) 779.
- 8 *K. Hafner, H. Diehl* und *H. U. Süss*: *Angew. Chem.* 88 (1976) 121.
- 9 *A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden* und *D. M. Rackham*: *Chem. Rev.* 73 (1973) 553.
- 10 *K. Müllen*: *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2399.
- 11 *H. Diehl*: Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1976).

Homokonjugation und Photoreaktivität in fixierten 1,5-Dien-Gerüsten *

Gottfried Sedelmeier und Horst Prinzbach **

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

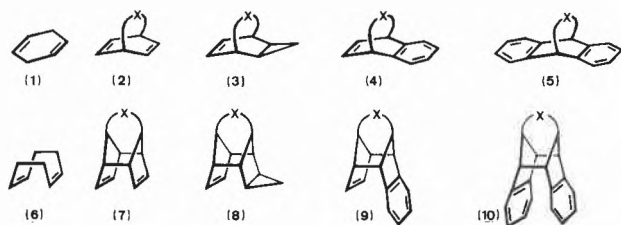
Hans-Dieter Martin

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

Summary

In the case of the recently synthesised tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6-diene (13) with its considerable, PE-spectroscopically determined β -parameter, the photochemical, triplet-sensitised [2+2]-cycloaddition proceeds with preparatively useful selectivity (45–70%). However, despite the large β -parameter of the related homodiene (21), a [2+2]-photocycloaddition is no longer attainable and with the corresponding lower homologue (20) occurs only in very low yield (approx. 6%).

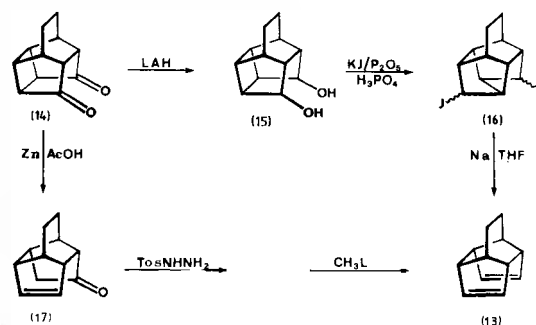
Die durch die Brücke X in ihrer Geometrie systematisch variierten Cyclohexadien-1,4 (1)-Abkömmlinge (2), bzw. die davon abgeleiteten cyclopropan-(3) und benzannelierten Gerüste (4/5) waren ideale Substrate für das Studium photochemischer Reaktionsabläufe [1] und homokonjugativer Effekte [2].



Für Untersuchungen mit gleichartigen Zielsetzungen bieten sich die von Cycloocta-1,5-dien (6) abgeleiteten, in der Brücke X variierbaren Tetracyclen (7) bzw. deren Cyclopropan- (8) und benzannelierte Derivate (9/10) an. Die mit dem «Hypostrophen» (11) [3] begonnene Reihe (7) wird hier mit den höheren Homologen (12) und (13) fortgesetzt [5].



Für die Synthese des Tetracyclo[6.4.0.0^{4,12}.0^{5,9}]dodeca-2,6-diens (13) wurden zwei vom gut zugänglichen Diketone (14) ausgehende Varianten überprüft: LAH-Reduktion zum sterisch einheitlichen endo-endo-Diol (15) [6], Veresterung mit $\text{KJ}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_5$ zu einem Gemisch von drei isomeren, nicht getrennten Dijodiden (16) und J_2 -Eliminierung mit Natrium (THF). Dieses an der Synthese des «Homohypostrophens» (12) aus (18) orientierte Verfahren [7] hat den Nachteil, dass die Selektivität der letzten Stufe stark geometrieabhängig ist, und dass im Falle von (13) bestenfalls 15% Ausbeute erreicht werden (mindestens 5 olefinische bzw. gesättigte Kohlenwasserstoffe). Um diese, vermutlich durch die relativ hohe Stabilität des Grundgerüsts (16) verursachte, Komplikation zu vermeiden, wurde in der zweiten Variante die C–C-Spaltung vorverlegt.

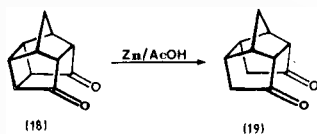


* Eingegangen am 19. Juli 1979.

** Prof. Dr. H. Prinzbach, Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstrasse 21, D-7800 Freiburg im Br.

Mit $\text{Zn}/\text{Eisessig}$ entsteht aus (14) – im Gegensatz zur Bildung von (19) aus (18) [8] – das Enketon (17)

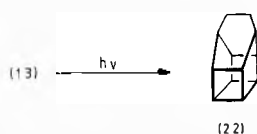
(60–65 %, neben dem Hemiketal [25–30 %]). Über dessen Tosylhydrazon (Schmp. 168 °C, 84 %) gewinnt man mit CH_3Li nach einfacher Aufarbeitung 55 % (13).



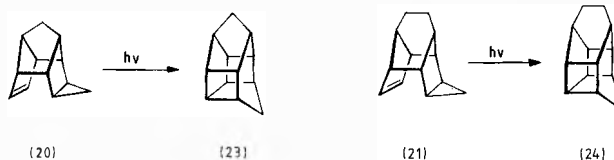
Nach Standardverfahren wurden aus den Dienen (12) und (13) die Homodiene (20) und (21) hergestellt (durch Chromatographie an $\text{AgNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ von Bis-homodienen getrennt).

Die unter den üblichen Annahmen vorgenommene Auswertung der PE-Spektren (Tabelle 2) ergibt für (13) einen etwas grösseren β -Parameter als für (12); in der Größenordnung vergleichbar dem des Norbornadiens [2]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den an Modellen abgeschätzten bzw. berechneten [9] Abstands- und Winkelverhältnissen.

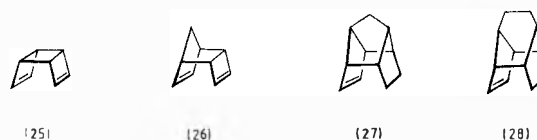
Bei der sensibilisierten Anregung von (12) wurde – anders als bei (11) – eine [2+2]-Cycloaddition zu Homopentaprisman in Ausbeuten von 45–50 % erreicht [7]. Unter gleichen Bedingungen ist die Xanthon- bzw. Aceton-sensibilisierte Anregung von (13) in Benzol deutlich selektiver und erbringt bis 70 % Ausbeute an (22).



Wie üblich bei Photo-[$2\pi + 2\sigma$]-Cycloadditionen unter Beteiligung von nicht durch Acceptorreste substituierten C–C-Doppelbindungen [10], sind auch bei der direkten Anregung der Homodiene (20) und (21) die Konkurrenzreaktionen (Hydrierung, Polymerisation) dominant; in dem Masse, dass bei (20) nur ca. 6 % (23), bei (21) kein (24) gefunden wird.



Die im flexiblen 1,5-Cyclooctadien (6) postulierte Kompensation von direkter Homokonjugation (through-space) und indirekter Hyperkonjugation (through-bond) [11] erfährt in den sterisch fixierten Abkömmlingen (11), (12), (13), (25) und (26) bemerkenswerte, der Variation der geometrischen Parameter angepasste Veränderungen. Die vertikalen Ionisierungsenergien (in eV) sind zusammen mit geschätzten π, π -Transannulardistanzen in der Tabelle 2 angegeben.



Eine Auftrennung der Homo- und Hyperkonjugation kann auf folgendem Weg vorgenommen werden. Der through-space-Effekt, dessen rechnerisch ermittelte Distanzabhängigkeit [3] am Norbornadien (0.85 eV, 2.4 Å) geeicht wird, ist in der π_- - und π_+ -Kurve der Abb. 1 enthalten. Der through-bond-Effekt lässt sich durch einen Parameter δE simulieren, der im Fall einer Cyclobutaneinfachbindung als Transmittor zu 1.1 eV, [13], andernfalls zu 0.6 eV [14] angenommen wird. Daraus resultiert die $\pi_+ - \lambda. \sigma$ -Kurve.

Im Fall von (25) scheint diese Abschätzung die Zuordnung von l.c. 13 b zu bestätigen; unter der Voraussetzung allerdings, dass die through-bond-Destabilisierung von 1.1 eV realistisch ist.

Die absolute Lage der π -Niveaus kann mit Hilfe experimentell bekannter Basisenergien [(27)/(28)] abgeschätzt werden. Wegen IP_{1V} (Cyclopenten) = – 9.1 eV ist – 9.0 eV eine plausible Basis- π -Energie. Mit den

Tabelle 1: ^1H -NMR-Daten (CDCl_3 , τ , J(Hz)) der neuen Verbindungen (Schmp. °C)

(13) (129–131)	3.86 (2-, 3-, 6-, 7-H), 7.60 (9-, 12-H), 7.80 (1-, 4-, 5-, 8-H), 8.12 (10-, 11-H)
(17) (184)	3.77 (dd, 2-H), 3.83 (dd, 3-H), 7.42 (m, 4-H), 7.57 (m, 1-H), 7.66 (m, 8-H), 7.73 (m, 5-H), 7.81 (m, 12-H), 7.88 (d, 7en-H), 7.96 (m, 9-H), 8.04 (dd, 7ex-H), 8.1–8.21 (m, 10-, 11-H). – $J_{1,2} = 3$, $J_{2,3} = 5.5$, $J_{3,4} = 3$, $J_{7\text{ex},8} = 5.5$, $J_{7\text{ex},7\text{en}} = 17.5$
(20) (86–87)	3.96 (m, 5-, 6-H), 7.20 (m, 3-H), 7.57 (d, 4-, 7-H), 7.89 (m, 1-H), 7.95 (dd, 8-, 12-H), 8.52 (s, 2-H), 9.00 (dd, 9-, 11-H), 9.51 (td, 10en-H), 9.65 (td, 10ex-H); $J_{1,8} = 4$, $J_{7,8} = 9$, $J_{8,10\text{en}} = 3.5$, $J_{8,10\text{ex}} = 7.5$, $J_{10\text{en},10\text{ex}} = 5.5$
(21) (63–64)	3.75 (m, 7-, 8-H), 7.65 (d, 6-, 9-H), 8.00 (m, 10-H), 8.15 (dd, 1-, 5-H), 8.25–8.42 (m, 11-, 12-H), 8.60 (m, 13-H), 9.03 (dd, 2-, 4-H), 9.08 (td, 3en-H), 9.51 (td, 3ex-H); $J_{1,9} = 8$, $J_{1,13} = 3$, $J_{2,3\text{en}} = 3.5$, $J_{2,3\text{ex}} = 7.5$, $J_{3\text{en},3\text{ex}} = 5.5$
(22) (178)	6.90 (m, 2-, 3-, 6-, 7-H), 7.20 (m, 1-, 4-, 5-, 8-H), 8.28 (m, 9-, 12-H), 8.32 (m, 10-, 11-H)
(23) (157–159)	7.06 (m, 1-, 2-H), 7.22 (m, 3-, 12-H), 7.29 (m, 5-, 7-H), 7.53 (m, 4-, 8-, 11-H), 7.87 (m, 9-H), 8.59 (d, 6en-H), 8.76 (m, 10-H), 8.93 (td, 6ex-H); $J_{6\text{ex},5} = J_{6\text{ex},7} = 5$, $J_{6\text{en},6\text{ex}} = 12$

Tabelle 2: Ionisierungsenergien (eV) und π/π -Abstände (Å°)

	IP _{1,v}	IP _{2,v}	IP _{3,v}	d _{π,π}	Lit.	ΔE_{π} ber. a)	ΔE_{π} beob.
(11)	8.4	9.2	9.7	2.85 ^{3,9}	3	+ 0.7	0.8
(12)	8.6	8.8	10.2	2.77 ⁹	12	+ 0.15	0.2
(13)	8.6	8.7	9.6	2.6	Fussn. 18	0	0.1
(20)	8.6	9.3	9.6 (?), 9.9	—	—	—	—
(21)	8.6	9.4	9.6	—	—	—	—
(25)	9.08	9.44	9.87	3.05 ⁹	13	+ 0.8	0.36 ^{b)} 0.8
(26)	9.03	9.36	10.46	2.87 ⁹	12	+ 0.3	0.3
(27)	8.75	—	—	—	—	—	—
(28)	8.65	—	—	—	—	—	—

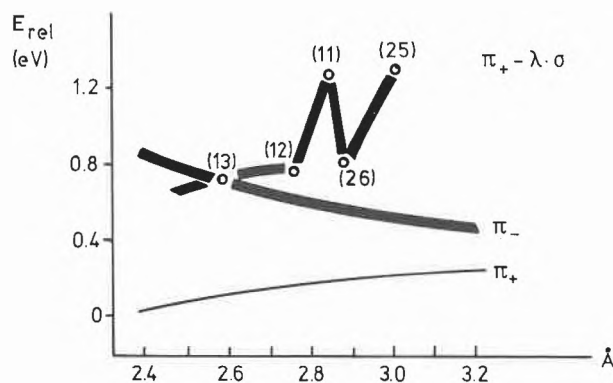
a) + bedeutet: $\pi_+ - \lambda \cdot \sigma$ über π_- b) siehe Lit. [13]. Die hier abgeleitete Differenz von + 0.8 eV stützt die Sequenz $\pi_+ > \sigma > \pi_-$.

Abb. 1: Separation von through-space- und through-bond-Effekten

erwähnten through-bond- und through-space-Parametern lassen sich die beobachteten Spektren befriedigend simulieren (Abb. 2). Bei der Analyse der Cyclo-

propanverbindungen (20) und (21) muss auf eine Separation der beiden Effekte verzichtet werden, da die entsprechenden through-bond-Parameter nicht bekannt sind. Die Ionisierungsenergien von (27)/(28) werden direkt als Basiswerte verwendet, eine evtl. hyperkonjugative Destabilisierung schliessen diese Zahlen bereits ein. Die so angezeigte direkte Überlappung zwischen Dreiring und π -Bindung entspricht grössenordnungsmässig gut den Literaturbeispielen [2, 15] (Abb. 2). Die Erniedrigung der π -Ionisierungsenergien von (27) und (28) durch van der Waals-Transannularspannung mit den C-H-Bindungen liegt in der auch in Isodrinabkömmlingen [15] gefundenen Grössenordnung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. Gleiter für die Aufnahme der PE-Spektren.

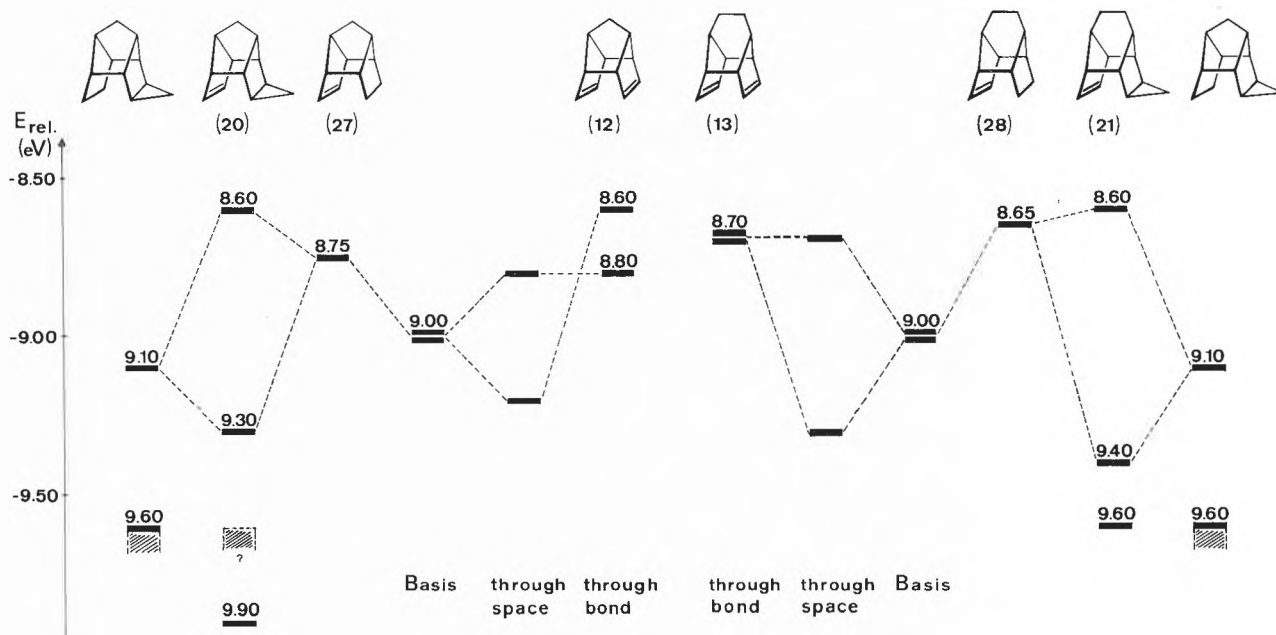


Abb. 2: Orbitalkorrelationsdiagramm

Literatur

- 1 H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin und R. Gleiter, *Angew. Chem.* 90 (1978) 297; zit. Lit.; G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 844, zit. Lit.
- 2 P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H.-D. Martin: *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1072; G. Bieri, E. Heilbronner, T. Kobayashi, A. Schmelzer, M. J. Goldstein, R. S. Leight und M. S. Lipton, ebenda 59 (1976) 2657.
- 3 J. S. McKennis, L. Brener, J. S. Ward und R. Pettit: *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 4957; W. Schmidt und B. T. Wilkins, *Tetrahedron* 28 (1972) 5649.
- 4 G. Sedelmeier: Dissertation. Universität Freiburg, 1979.
- 5 Präparative Arbeiten sind im Gange, um die von (11), (12) und (13) abgeleiteten einfach und zweifach benzanellierten Derivate der Reihen (9) bzw. (10) zur Verfügung zu bekommen. Als erstes konnte ausgehend von (12) das Diketon (29), (Schmp. 153°C) und daraus durch zweifache Decarbonylierung zum Tetraen (Schmp. 107–109°C) und Dehydrierung die Dibenzoverbindung (30) [(10); X = CH₂] gewonnen werden (Schmp. 157–158°C) (W.-D. Fessner, G. Sedelmeier und H. Prinzbach; in Vorbereitung).



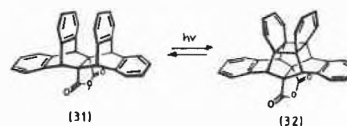
(29)



(30)

Zur Frage der [6+6]-Photocycloaddition in der Reihe (10)

[1] ist bemerkenswert, dass das «Janusenanhydrid» (31) bei direkter Anregung die Addition zu (32) eingeht [4].



- 6 R. C. Cookson, E. Crundwell, R. R. Hill und J. Hudec: *J. Chem. Soc. (London)* 1964, 3062.
- 7 E. C. Smith und J. C. Barborak: *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1433; A. P. Marchand, T.-C. Chou, J. D. Ekstrand und D. v. d. Helm: ebenda 41 (1976) 1438. P. E. Eaton, L. Cassar, R. A. Hudson und D. R. Hwang: ebenda 41 (1976) 1445.
- 8 E. Wenkert und J. E. Yoder: *J. Org. Chem.* 35 (1970) 2986.
- 9 E. Osawa, K. Aigami und Y. Inamoto: *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2621.
- 10 H. Prinzbach und D. Hunkler: *Chem. Ber.* 106 (1973) 1804, zit. Lit.
- 11 C. Batich, P. Bischof und E. Heilbronner: *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phen.* 1 (1972/73) 333.
- 12 H.-D. Martin, S. Kagabu und R. Schwesinger: *Chem. Ber.* 107 (1974) 3130.
- 13 a) R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman und H.-D. Martin: *Chem. Ber.* 106 (1973) 28.
b) J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, L. A. Paquette, M. J. Carmody und C. R. Degenhardt: *Theoret. Chim. Acta*, im Druck.
- 14 F. Brogli, W. Eberbach, E. Haselbach, E. Heilbronner, V. Horning und D. M. Lemal: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1933.
- 15 H. Prinzbach, G. Sedelmeier und H.-D. Martin: *Angew. Chem.* 89 (1977) 111.

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich

9. Mai 1979

H. Prinzbach (Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.),

σ -Homobenzole. Von Orbitalsymmetrien zu Antibiotika-
bausteinen

Die [1.1.1]-Tris- σ -homobenzole (3), höhere Homologe der Mono- (1) und Bis- σ -homobenzole (2) (Abb. 1) interessierten ursprünglich als hochgespannte, energiereiche Verbindungen, welchen prinzipiell die Möglichkeit offen steht, durch Spaltung von drei quasi-C—C-Einfachbindungen in die — thermodynamisch

Abb. 1:

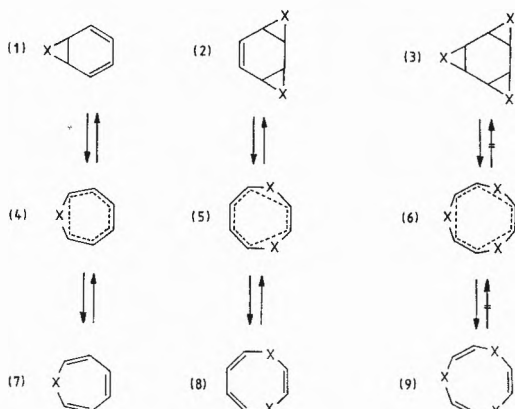
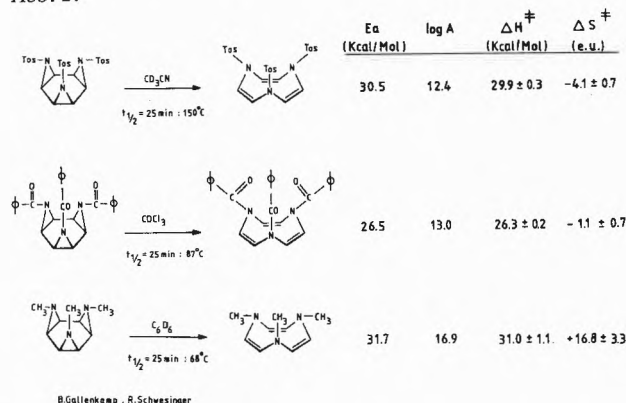


Abb. 2:

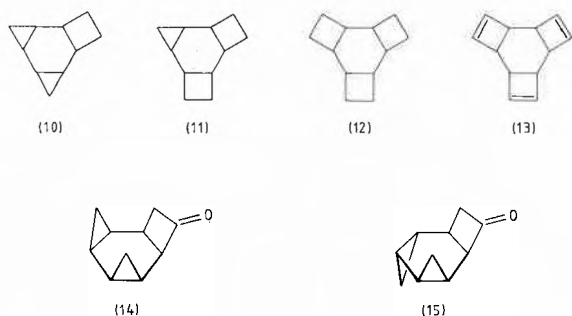


bilen externen C–X-Bindungen (z. B. X=NNO, S) ist die $[\sigma 2 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloreversion nicht mehr der günstigste Prozess. Damit deckt sich auch, wie u. a. durch systematische Variation der N-Substitution beim *cis*-Triimin (3) (X=NH) (vgl. die Beispiele in Abb. 2) erkennbar wurde, dass die innercycliche Verfügbarkeit der n-Elektronenpaare von Heterodreiringelementen (X=O, NR) keine entscheidende Rolle spielt [1].

Das Bild der kooperativen $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung wird dadurch gestützt, dass im Falle der zugehörigen *trans*-[1.1.1]-Isomeren aus stereoelektronischen Gründen die homoaromatische Stabilität der Übergangszustände soweit verringert und dadurch die kinetische Stabilität der Edukte soweit erhöht ist, dass unter den sehr viel drastischeren Umwandlungsbedingungen die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung – als $[\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ -Variante [2] – nur im Ausnahmefall evtl. begünstigt ist.

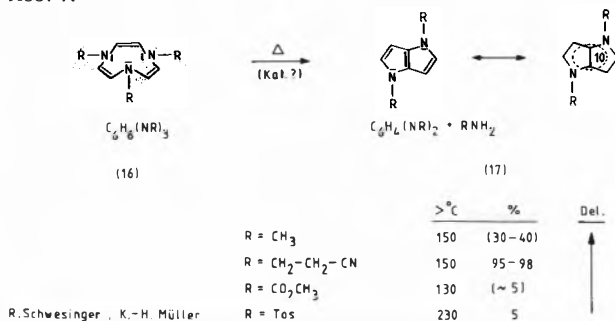
In der Absicht, die stereoelektronischen Voraussetzungen bzw. Beschränkungen der «trishomobenzoiden» Stabilisierung von Übergangszuständen weiter einzugrenzen bzw. die präparativen Anwendungen auszuweiten, wurde jüngst die Synthese von [2.1.1]-, [2.2.1]- und [2.2.2]-Gerüsten (z. B. (10)–(13)) in Angriff genommen [3]. Nach ersten Befunden bestätigt sich die aus dem Synchronmechanismus abgeleitete Erwartung, dass die für die [1.1.1]-Gerüste typische *cis/trans*-Differenzierung bei den grösseren, 10- bis 12gliedrigen Übergangszuständen zumindest abgeschwächt wird. Beispielsweise stabilisiert sich bei den [2.1.1]-Ketonen (14)/(15) (Abb. 3) auch das *trans*-Isomere selektiv durch

Abb. 3:



[2 + 2 + 2]-Cycloreversion mit einer gegenüber *trans*-[1.1.1]-Analogen relativ niedrigen Aktivierungsenergie [4]. Dabei lässt die Stereochemie des bei 300°C aus (15) entstandenen, relativ instabilen Cyclonona-2,5,8-trienons (Z,E,E) vermuten, dass dieses über einen $[\sigma 2s + \sigma 2a + \sigma 2a]$ -Prozess gebildet wurde. Unter mehr präparativen Aspekten sind die $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierungen der *cis*-Tris- σ -homobenzole (3) insofern bemerkenswert, als zahlreiche neuartige Oxa-, Aza-heteroneunringe (9) in hohen Ausbeuten zugänglich werden. Eine weitere, zunächst überraschende präparativ-synthetische Anwendung ergab sich dadurch, dass die substituierten 1H-1,4-Dihydro-triazonine (16) (Abb. 4) mit zunehmendem Donorcharakter der N-Substituenten

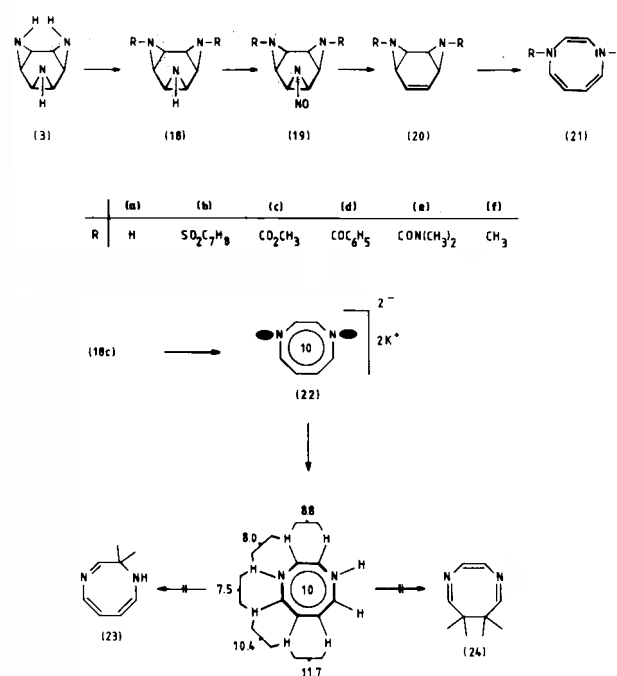
Abb. 4:



zunehmend leicht thermisch eine cyclisierende Fragmentierung eingehen, wobei die mehr oder weniger «naphtalinähnlichen» Pyrrolo [3.2-b]-pyrrol-Derivate (17) anfallen. Diese Fragmentierungen laufen nicht in der Gasphase ab, sodass ionische Zwischenstufen plausibel sind. Der Vorteil dieses Zugangs besteht vor allem darin, dass damit der Sauerstoffempfindlichkeit der Produkte leicht Rechnung getragen werden kann. Vor allem die Derivate von (17) mit Donor-Substituenten reagieren mit Sauerstoff rasch zu tieffarbigem Radikalkationen.

Der Wert der Tris- σ -homobenzole (3) für die Synthese neuer azaheterocyclischer Systeme sei mit einem weiteren Beispiel belegt (Abb. 5): durch selektive, unter milden Bedingungen erreich-

Abb. 5:



M. Breuninger, B. Gallenkamp, R. Schwesinger

bare N-Eliminierung (N₂O) in disubstituierten Derivaten (18) des *cis*-Triimins (3) gewinnt man die je nach N-Substitution mehr oder weniger beständigen *cis*-Benzoldiimine (20b–f) und daraus durch $[\pi 2s + \sigma 2s + \sigma 2s]$ -Cycloreversion die 1,4-disubstituierten 1,4-Dihydro-1,4-diazocine (21b–f). Das aus (3) direkt nicht zugängliche Grundgerüst (21a) – Mononitrosierung (19a) im H-verbrückten (3) ist kinetisch ungünstig – ist problemlos aus dem Bisurethan (18c) über das isolierbare Dianion (22) quantitativ machbar. Laut ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen sind Struktur und Elektronendichteverteilung («Aromatizität») der Dihydrodiazocine (21) in besonders eindrucksvoller Weise von der Art der N-Substitution abhängig: die «Amide» (21b–d) sind «getwistet», das Grundgerüst (21a), sein Dianion (22) und sogar das Biscarbamat (21e) sind – ähnlich wie COT-Dianion – praktisch eben und da itrop. Die spektroskopische Analyse wird durch Röntgenstrukturanalysen von Daly und Schönholzer für (21c) (orthorhombisch, Pna 2₁, Z=8) und (21e) (orthorhombisch, Fdd 2, Z=16) – inzwischen auch für (21a) (triklin, P₁, Z=8) – bestätigt: bei mittleren Bindungswinkeln von 135,0° bzw. 134,9° sind die Achtringe in (21a) (mittlere Abweichung 0,01°) und (21e) (mittlere Abweichung 0,05°) praktisch planar, die bei (21c) [mittlerer Bindungswinkel 125,4° (128,0°)] ausgeprägte Bindungsalternanz ist ähnlich wie im Pyrrol abgeschwächt. Ein Mass für die «Aromatizität» von (21a) (E_{st} ca. 15 kcal/Mol) ergibt sich auch aus dem Befund, dass bei Säure- bzw. Basebehandlung keines der Imin- bzw. Diimin-Tautomeren (23)/(24) nachweisbar ist [5]. Theoretische Arbeiten

Darüberhinaus zeigt sich, dass zwar die anschauliche Bedeutung der Ordnungsparameter in den verschiedensten Systemen völlig verschieden ist (z. B. Lichtfeldamplitude beim Laser, Geschwindigkeitsamplitude bei der Flüssigkeitsinstabilität, Konzentrationen bei chemischen Reaktionen usw.), die Ordnungsparameter selbst jedoch verhältnismässig einfachen Gleichungen genügen, die selbst wieder in Klassen eingeteilt werden können. Darauf beruht schliesslich, dass die Mechanismen bei Strukturbildungen der oben beschriebenen Art in einfacher Weise klassifiziert werden können. Eine wichtige Rolle bei all diesen Untersuchungen spielt das sogenannte Versklavungsprinzip, nach dem alle Elemente des Systems den Ordnungsparametern «gehören» müssen, so dass tatsächlich die wenigen Freiheitsgrade der Ordnungsparameter die vielen Freiheitsgrade des Gesamtsystems «ausschalten» können. Wie aus einer genauen Diskussion der Ordnungsparametergleichung folgt, erinnern die Vorgänge, die sich an kritischen Punkten abspielen, sehr stark an solche bei Phasenübergängen von Systemen im thermischen Gleichgewicht, wie z. B. beim Einsetzen von Ferromagnetismus oder Supraleitung. Dieser zuerst beim Laser in allen Details nachgewiesene Sachverhalt rechtfertigt die Bezeichnung solcher Prozesse als Nichtgleichgewichtsphasenübergänge. In den Vorträgen wurden typische Verhaltensweisen von Ordnungsparametern diskutiert, nämlich Wettbewerb einerseits und Zusammenarbeit andererseits. Bezüglich des Wettbewerbs erlauben die Ordnungsparameter eine Mathematisierung des Darwinschen Prinzips des «survival of the fittest». Es zeigt sich hier, dass es nicht nur für biologische Systeme gilt, sondern auch für solche der unbelebten Natur, etwa für Lasermoden oder chemische Reaktionsabläufe. Zusammenfassend lässt sich sagen: Es wurde versucht, einen Einblick in das schon sehr angewachsene Gebiet der Synergetik zu geben. Mit Hilfe mathematischer Methoden sowie allgemein gültiger Begriffsbildungen ist es in den letzten Jahren gelungen, eine grosse Zahl neuartiger Unordnungs-Ordnungsübergänge einheitlich zu behandeln und tiefgreifende Analogien zwischen verschiedenen Wissenschaftszweigen aufzuzeigen.

Literatur:

- 1 H. Haken: *Synergetics, An Introduction, Nonequilibrium Phase Transitions and Self-Organization in Physics, Chemistry and Biology*. 2nd enlarged edition, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1978.

Autoreferat

Chemische Gesellschaft Freiburg

29. Mai 1979

Prof. Dr. P. Moore*, Department of Chemistry and Molecular Sciences, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, England

Kinetic Studies Using Stopped-Flow Fourier-Transform NMR and Rapid Scanning UV-Visible Spectrophotometry

Since the development of continuous-flow by *Hartridge* and *Roughton* [1], a number of flow methods have been explored for kinetic studies of moderately rapid reactions. These techniques have been reviewed [2], and the stopped-flow (SF) technique with single-beam, single wave-length spectrophotometric detection has so far established itself as the most popular method. This is largely because of the small volume of reagents required (typically 0.1–0.2 cm³ of each solution to be mixed per run, although microlitre versions are available) and because of the ease and simplicity of repeated operation. There are several commercial SF spectrophotometers now available, and those employing multijet tangential mixers, such as the Durrum-Gibson (USA) and low cost Applied Photophysics (GB) models have “dead-times” in the region of 1–2 ms. *Berger* et al. have described a SF with a dead-time a little shorter than this using a

hemispherical mixer and a very high drive pressure (ca. 10 MPa) [3], but possibly because of the very high pressures involved, and the stainless steel construction which can lead to solution contamination (e.g. with multidentate ligands), the method has not found wide appeal. The use of low-temperature SF has been more popular as a means of extending the range of reactions which may be investigated [4].

In the last 10–15 years several groups have recognised some of the deficiencies associated with conventional SF, and there have been many developments aimed at improving upon the single wave-length spectrophotometric design. In Table 1 are listed some of the methods that have been described in which stopped-flow has been coupled to some form of rapid scanning spectrometer. Early designs incorporated moving optical components (e.g. rotating corner mirrors or oscillating mirrors or gratings) to produce complete UV-visible spectra on the millisecond time-scale, but more recent designs use static optical systems such as a vidicon tube, photodiode or photomultiplier array. In this way high stability is achieved, linear baselines can be easily produced, and isosbestic points may be detected. These are obvious advantages in rapid kinetic work, and relatively cheap low resolution equipment is now available commercially for use with stopped-flow or flash photolysis [5]. The Applied Photophysics “multiplex” spectrometer also enables transmittance/time curves at several wave-lengths to be simultaneously generated. Using such a spectrometer with 30 photomultipliers detecting at 5 nm resolution, several stages in the acid-catalysed dechelation of some polyaminenickel(II) complexes (e.g. [Ni(en)₃]²⁺, [Ni(dien)₂]²⁺) have recently been resolved [6].

Although kinetic studies with a rapid scanning UV-visible spectrometer have advantages over single wave-length work, particularly in allowing one to identify the best wave-lengths for kinetic measurements and for establishing isosbestic points, nevertheless there is still the problem that UV-visible studies rarely give a good indication of structural changes involved in a reaction in the way that can often be achieved with IR and NMR spectra. With the increasing availability of Fourier-transform NMR spectrometers, the ability to obtain complete ¹H NMR spectra fairly rapidly is an attractive prospect which has recently been realised [7,8]. Fourier-transform IR has been used for monitoring some gas phase reactions on the seconds time-scale [9], but stopped-flow IR studies in solution have so far been restricted to single beam investigations [10].

In the stopped-flow FTNMR attachment designed for use at high resolution with a Bruker WH 90 spectrometer [8], the “dead-time” has been found to be in the region of 0.3 to 0.6 s. This time limitation is not caused by inefficient mixing which is complete in less than 0.1 s, but rather because with a commercial probehead it is difficult to arrange for the solutions which are about to be mixed to be close to the centre of the magnetic field before mixing occurs. This results in an increase in the “dead-time” because the process of magnetic equilibration is often not rapid, being governed by the longitudinal relaxation times (*T*₁ values) of the nuclei involved. The *T*₁ values also limit the speed at which subsequent free induction decays may be taken since too rapid radiofrequency pulsing can produce saturation of the spin system and unreliable resonance intensities. *Ernst* and co-workers have recently analysed the effect of rapid pulsing in a flow-FTNMR experiment [11], and shown that for a simple system (e.g. the reaction of methyl formate with [OD][−] ion) it is possible to analyse the unusual spectra which are produced to obtain fairly reliable estimates of pseudo first-order rate constants in the range 17 to 115 s^{−1}. This method is likely to be of limited value when complex spectra are involved, and an alternative approach is to reduce the *T*₁ values either by cooling or by the addition of relaxing agents (e.g. Cr(acac)₃, MnII or GdIII). Cooling has the advantage that as well as reducing the *T*₁ values the range of reactions which may be investigated is significantly increased. It is not always expedient to add a relaxing agent unless care is taken to avoid complications from chemical interference; for

* On sabbatical leave until Aug. 1979, Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne, 3, Place du Château, CH-1005 Lausanne, Switzerland.

Table 1: Stopped-flow Equipment Coupled to Rapid Scanning Spectrometers

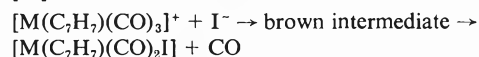
Method	Acquisition Speed	Detection System	Year (Developers)
Rotating or Oscillating Optics	5–30 ms	UV-visible (300–650 nm)	1966 (<i>Dye and Feldman</i>) 1967 (<i>Smith and Billet</i>) 1974 (<i>Wightman et al.</i>) 1974 (<i>Dessy</i>)
Silicon Vidicon Tube	1–2 ms	UV-visible (250–650 nm)	1974 (<i>Milano et al.</i>) 1975 (<i>Coolen et al.</i>)
Spectrograph	1–2 ms	UV-visible (200–650 nm)	1976 (<i>Benson and Moore</i>)
Photodiode or Photomultiplier Array	< 0.1 ms *	UV-visible (220–1000 nm)	1976 (Applied Photophysics)
Pulse Fourier-transform NMR	0.3–0.6 s	¹ H NMR (complete spectra)	1975 (<i>Couch, Howarth and Moore</i>) 1975 (<i>Grimaldi and Sykes</i>) 1975 (<i>Robinson and Rosenfeld</i>)
Fourier-transform IR	3.5 s	IR (4000–600 cm ⁻¹)	1975 (<i>Lephardt and Vilcins</i>)

* A high speed version is available for use with flash photolysis.

example, when investigating the chlorination of metal acetylacetonates, a useful relaxing agent which was unlikely to interfere chemically was found to be *tris*(3-chloro-pentane-2,4-dionato)chromium(III) [12].

Flow-NMR methods have already found wide usage in all areas of chemistry and enzyme kinetics [7]. They are attractive for studying systems in which the solvent completely obscures the UV-bands of the reacting species (e.g. in the recent study the reactions between the [Al(DMSO)₆]³⁺ ion and bipyridyl-type ligands in nitromethane solution the ligand UV-bands are completely masked by the solvent absorption) [13], and for studying hydrogen-deuterium exchange processes which are difficult to study in solution in any other way on a moderately rapid time-scale (e.g. the deuteration of the [CH₂NO₂]⁻ ion by CD₃OD in the presence of [OD]⁻ ion) [8]. More interesting, however, are studies of reactions involving nucleophilic [14] or electrophilic [12] attack at co-ordinated ligands. The detection of CIDNP species from a minor free radical pathway involved in the reactions of *tris*(pentane-2,4-dionato)cobalt(III) and *tris*(3-methylpentane-2,4-dionato)cobalt(III) with N-chlorosuccinimide in chloroform solution is a good example of how complex behaviour may be missed by other methods of detection [12].

A particularly striking demonstration of how SF-FTNMR can give a greater insight into a reaction mechanism came during an investigation of the reaction between I⁻ ion and [M(C₇H₇)(CO)₃]⁺ ions (M = W, Mo; C₇H₇⁺ = tropylium ion) in acetone solution [14].



Since the starting material is yellow and the final product is green, formation and decay of the brown intermediate is readily monitored by SF-visible spectrophotometry. However, although such studies determine the rate laws they do not establish the structure of the brown intermediate, and fail to reveal the presence of ca. 7% of a second intermediate species. SF-FTNMR shows that two intermediates are in fact present, and establishes that they have structures in which I⁻ ion is co-ordinated at the tropylium ring. The major intermediate probably has iodide bound in an *exo*-position, and the minor species has iodide in an *endo*-position; both species are fluxional, and the structure of the major intermediate may be established by cooling to very low temperatures. SF-FTNMR also reveals that immediately after the addition of I⁻ ion, and before any of the brown intermediate has formed, there is an initial very rapid reaction (too fast to be measured) which causes significant broadening but negligible shift of the tropylium ¹H resonance in the starting material. This is attributed to initial attack by I⁻ ion at the metal centre, and additional evidence in favour of this conclusion comes from the observation of a higher activation energy for the

subsequent formation of the major brown intermediate in the case of the tungsten complex. This is in line with the greater strength of W-I compared with Mo-I bonds.

Studies of solvent exchange and metal chelate formation have also benefited from SF-FTNMR investigations [13,15]. So far experiments have been concentrated on the moderately labile Al^{III} ion. A direct study of exchange between the [Al(DMSO)₆]³⁺ ion and excess [²H]₆-DMSO in nitromethane solution confirmed earlier line broadening results and enabled activation parameters to be determined from kinetic studies over a range of more than 100 K [15,16]. A similar study of solvent exchange between [²H]₆-DMSO and the [Ga(DMSO)₆]³⁺ ion over a temperature range of 112 K has recently been completed [17]. Studies of the reaction of the [Al(DMSO)₆]³⁺ ion with pyridine (py), 1,10-phenanthroline (phen), 2,2'-bipyridine (bipy) and 2,2':6',2''-terpyridine (terpy) in [²H]₆-nitromethane solution has also given a very clear evidence for some slow chelate-ring closures [13]. Well resolved two- and three-step reactions have been observed for the reactions with bipy and terpy respectively, but, as expected for the reaction with the more rigid ligand phen, only a single step reaction involving the expulsion of two co-ordinated solvent molecules is involved. Since each step in the reactions with bipy and terpy give rise to equal changes in the heights of the free and bound DMSO resonances, the evidence for these well resolved slow chelate-ring-closures is clear-cut. Currently we are investigating the reactions with macrocyclic ligands to try to establish the rate determining steps in their chelate formations. Extension of this work to other moderately labile metal ions (e.g. Be^{II}) is also planned.

The sensitivity of SF-FTNMR employing ¹H detection is, of course, inferior to UV-visible studies, and for single pulse work in a 5 mm diameter tube at 90 MHz a proton concentration of at least 0.05 mol dm⁻³ is required; detection of a single methyl group requires it to be present in a compound at about one third of this concentration, and the 36 equivalent protons in the [Al(DMSO)₆]³⁺ ion can be detected by a single RF pulse at a complex concentration as low as 2 × 10⁻³ mol dm⁻³. Signal averaging with external field locking is also possible. Extension of SF-FTNMR to other nuclei is less attractive because of the sensitivity problem (¹⁹F, and ³¹P studies in 10 mm tubes are feasible), but with the increasing availability of high field superconductivity magnet spectrometers it may be possible to improve the sensitivity somewhat and to extend to other nuclei in the near future. Despite the lower sensitivity and inferior dead-time of SF-FTNMR, there can be little doubt that the additional mechanistic information it can give will make it an attractive technique in years to come.

Acknowledgements

Financial support from the Ciba-Geigy fellowship trust for a

Senior Fellowship, and from the Science Research Council (UK) for grants to develop stopped-flow FTNMR and to purchase a rapid scanning UV-visible spectrometer is gratefully acknowledged.

References

- 1 H. Hartridge and F. J. W. Roughton: Proc. Roy. Soc. (London), 1923, B104, 376.
- 2 B. Chance, in Techniques of Chemistry, Vol. VI, "Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions", Part II, 3rd Ed., Ed. G. G. Hammes, Wiley, N.Y., 1974; Chap. II; Rapid Mixing and Sampling Techniques in Biochemistry, Eds. B. Chance, R. Eisenhardt, Q. H. Gibson and K. K. Longerg-Holm, Academic Press, N.Y., 1964.
- 3 R. L. Berger, B. Balko, W. Borchardt and W. Friauf: Rev. Sci. Instr., 39 (1968) 486.
- 4 E. F. Caldin: Fast Reactions in Solution, Blackwell, Oxford, 1964, p. 47;
P. Douzou: Biochimie, 53 (1971) 17;
D. J. Benton and P. Moore: J. C. S. Dalton, 1973, 399;
J. C. S. Chem. Comm., 1972, 717.
- 5 Applied Photophysics, 20, Albemarle St., London W1X 3HA.
- 6 T. J. Kemp, P. Moore and G. R. Quick: J. C. S. Dalton (in press).
- 7 C. A. Fyfe, M. Cocivera and S. W. H. Damji: Accounts Chem. Res., 11 (1978) 277.
- 8 D. A. Couch, O. W. Howarth and P. Moore: J. Phys. (E): Sci. Instrum., 8 (1975) 831;
A. J. Brown: Ph. D. thesis, University of Warwick, 1977.
- 9 J. O. Lephardt and G. Vilcins: Applied Spectrosc., 29 (1975) 221.
- 10 S. E. Rudolph, L. F. Charbonneau and S. G. Smith: J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 1083;
S. E. Brady, J. P. Maher, J. Bromfield, K. Stewart and M. Ford: J. Phys. (E): Sci. Instrum., 9 (1976) 19.
- 11 R. O. Kühne, T. Schaffhauser, A. Wokaun and R. R. Ernst: J. Magnetic Resonance, 35 (1979) 39.
- 12 A. J. Brown, O. W. Howarth and P. Moore: J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 713; J. C. S. Chem. Comm., 1975, 822.
- 13 A. J. Brown, O. W. Howarth, P. Moore and W. J. E. Parr: (a) J. C. S. Dalton, 1978, 1776; (b) J. C. S. Chem. Comm., 1977, 586.
- 14 A. J. Brown, O. W. Howarth, P. Moore, R. J. Russell, E. Styles and P. Powell: J. Organometallic Chem., 149 (1978) C1-C6.
- 15 A. J. Brown, D. A. Couch, O. W. Howarth and P. Moore: J. Magnetic Resonance, 21 (1976) 503.
- 16 This study has recently been extended to higher temperatures by working in nitromethane solution (P. Moore, unpublished results). Unfortunately, the rate constants reported in Table 1 of reference 13 (a) are too small by a factor of six, including those reported by S. Thomas and W. L. Reynolds: J. Phys. Chem., 44 (1966) 3148; the latest data together with those reported in ref. 13 (a) (multiplied by six) gives $\Delta H^* = 82.6 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^* = 22.3 \pm 3.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for DMSO exchange with the $[\text{Al}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ ion, from studies between 262 and 367 K.
- 17 $\Delta H^* = 72.4 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^* = 3.0 \pm 1.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; A. E. Merbach, P. Moore, O. W. Howarth and C. A. McAteer: (unpublished results).

Summarized by the author

Biozentrum Basel, Kolloquium

18. Juni 1979

Dr. K. Bloch, Department of Chemistry, Harvard University, 12 Oxford Street, Cambridge, Massachusetts 02138, USA

The Sterol Molecule, Evolution and Membrane Function

An attempt is made to rationalize the origin and structural details of the sterol molecule in terms of membrane function. It is argued first of all that cholesterol and related sterols appeared relatively late in evolution, certainly not before the advent of aerobic (respiring) cells. Secondly the question is raised why the biosynthetic sterol pathway proceeded beyond lanosterol, the 4,4',14 trimethyl cholesterol precursor. If evolutionary pressures caused these "extra" methyl groups to be removed, demethylation should result in functional improvement. To test this hypothesis sterol competence has been assessed both in artificial membranes and in growth experiments with yeast mutants. When either lanosterol, the various partially demethylated intermediates, or cholesterol are incorporated into lecithin vesicles, the fluidity of the artificial membranes is progressively reduced. Membrane solidification due to sterol increases in the following order: lanosterol < 4,4'-dimethyl cholestanol < 4 β -methylcholestanol < 4 α -methylcholestanol < cholestanol. This is precisely the order of biological demethylation, a parallelism that supports the evolutionary argument. In a suitable biological system, e.g. a yeast mutant that requires an external sterol source, growth rates are similarly improved by sequential elimination of the 14-, 4 β - and 4 α -methyl groups from the sterol ring system. Explanations are also offered why lanosterol demethylation is confined to the sterol α -face. The advantages of selective metabolic removal of some alkyl groups but not of others can be rationalized by inspection of molecular phospholipid bilayer models. Accommodation of the sterol structure between and alongside the phospholipid fatty acyl chains in a manner favoring optimal lipid-lipid interactions requires an unobstructed (dealkylated) sterol α -face and retention of the two angular methyl groups. Thus cholesterol and the structurally related plant and fungal sterols can be viewed as end products, perfected by evolutionary pressures for efficient membrane function. The general argument is presented that structure-function relationships are revealed only by viewing the disposition of a molecule in its cellular environment, but not by inspection of the isolated structure, per se.

References

- 1 Konrad Bloch: "On the Evolution of a Biosynthetic Pathway" in *Reflections on Biochemistry* (A. Kornberg et al., ed.) Pergamon Press, Oxford, p. 143 (1976).
- 2 Philip L. Yeagle, Martin, R. Bruce, Lala, K. Anil, Hung-Kuang Lin and Konrad Bloch: Differential Effects of Cholesterol and Lanosterol on Artificial Membranes, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 74 (1977) 4924-4926.
- 3 K. Bloch: Some Speculations on the Structure and Function of the Sterol Molecule, in *Cell Membrane Receptors for Drugs and Hormones: A Multidisciplinary Approach* (R. W. Straub & L. Bolis, eds.) Raven Press, New York 1978.
- 4 Jose M. Odriozola, Waitzkin, Ellen, Smith, L. Terence and K. Bloch: Sterol Requirement of *Mycoplasma Capricolum*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 75 (1978) 4107-4109.
- 5 A. K. Lala, H.-K. Lin and K. Bloch: The Effect of Some Alkyl Derivatives of Cholesterol on the Permeability Properties and Microviscosities of Model Membranes, Bioorg. Chem. 7 (1978) 437-445.

Summarized by the author

Praxis, Technik



7. Internationales Farbensymposium

24. bis 27. September 1979 in Interlaken

Zwei Dezennien von Farbensymposien



H. Zollinger, ETH Zürich *

Ein Rückblick anlässlich des 7. Internationalen Farbensymposiums in Interlaken

Zweifelloos bildete der Zweite Weltkrieg für alle Wissenschaften eine entscheidende Zäsur: Der internationale Gedankenaustausch war auf persönlicher Ebene wie auch über den Zeitschriftenverkehr weitgehend unterbrochen. Die nach 1945 wieder allmählich möglich gewordenen Kontaktnahmen zeigten, dass sich die Chemie in verschiedenen Ländern seit den dreissiger Jahren sehr unterschiedlich entwickelt hatte. In besonderem Masse betraf dies ein Gebiet, das sehr stark von der industriellen Arbeit geprägt wurde, nämlich die Farbstoffchemie. Leitende Persönlichkeiten der Farbenindustrie stellten mit Bedauern fest, dass ihrem Gebiet an den Hochschulen weniger Interesse entgegengebracht wurde, als es vor dem Kriege der Fall gewesen war. Dies zeigte sich nicht zuletzt in der Schweiz, einem der führenden internationalen Zentren der Farbenindustrie.

Die Basler Farbenfabriken erkannten die langfristig dieser Entwicklung innewohnende Gefahr: Auf ihre Initiative wurde deshalb 1948 an der Universität Basel das Institut für Farbenchemie geschaffen; auf die An-

regung der Basler Firmen zusammen mit der schweizerischen Textilveredlungsindustrie errichtete die Eidgenössische Technische Hochschule in Zürich 1960 eine Professur für Farbstoff- und Textilchemie. Ende der fünfziger Jahre entstand in Kreisen der Basler Farbstofffirmen wie im Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes die Idee, ein Symposium über Farbenchemie zu organisieren, um die gegenseitigen Kontakte zwischen Industrieforschern und chemischen Hochschulinstituten zu intensivieren. Das Resultat war das 1. Internationale Farbensymposium, welches Ende Juni 1960 in Basel als einer der Auftakte zum Jubiläum 500 Jahre Universität Basel stattfand. 1979, wenn wiederum ein solches Symposium durchgeführt wird, können wir deshalb auf zwei Dezennien zurückblicken, in denen sieben solche Symposien abwechselungsweise in der Schweiz und in der Bundesrepublik Deutschland stattgefunden haben.

Überblickt man die Programme dieser sieben Farbensymposien, so stellt man in mancher Beziehung eine grosse Vielfalt fest. Zwei Charakteristika kann man jedoch als roten Faden durch alle sieben Symposien erkennen, nämlich einerseits das ausgeprägte Wechselspiel von Vorträgen aus industriellen Forschungslaboratorien und solchen von Hochschulvertretern sowie andererseits die Aufgeschlossenheit gegenüber Themen, die am Rande der Farbstoffchemie im engeren Sinne stehen: Man kann wahrlich sagen, dass der winzige Ausschnitt, den das sichtbare Spektrum unter den elektromagnetischen Schwingungen bildet, zu einem «Breitbandspektrum» von Vorträgen führte: Es reicht von einem Vortrag über das Thema «Der soziokulturelle Symbolwert von Farben und Farbkombinationen» (1976) bis zur Untersuchung von nichtbenzenoiden aromatischen π -Elektronensystemen, die an mehreren der sieben Symposien diskutiert wurde.

An drei der sieben Symposien waren alle Vorträge unter ein jeweils gemeinsames Thema gestellt, nämlich 1964 «Aufnahme und Umwandlung von Lichtenergie durch Farbstoffe und die Einflüsse des Mediums», 1967 «Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farb-

* Prof. Dr. Heinrich Zollinger, Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8092 Zürich

stoffchemie» und 1970 «Farbige Metallkomplexverbindungen und aktuelle Entwicklungen auf dem Farbengebiet».

Die Breite zeigt sich auch darin, dass nicht nur klassische Farbstoffklassen (Azo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Methin-, Indigo- und andere Farbstoffklassen), sondern auch fluoreszierende Verbindungen (optische Aufheller), Carotinoide, neue makrozyklische Systeme und viele andere Gruppen farbiger oder potentiell farbiger organischer Verbindungen sowie von Metallionen mit farbigen organischen Liganden behandelt wurden. Methodisch reicht das Spektrum von rein quantenmechanischen Berechnungen über photochemische Untersuchungen, Kinetik, Anwendung von Isotopen, neue Synthesemethoden, Analytik bis zu Anwendungen in der Photographie, zu Reaktionen von Reaktivfarbstoffen mit Substraten, zu Anwendungen als Haar- und als Lebensmittelfarbstoffe sowie zu Untersuchungen über Kristallmodifikationen von Pigmenten.

Hatten die bisherigen Farbensymposien einen Einfluss auf die Farbstoffchemie? Die Frage lässt sich schwer allgemein beantworten. Aus dem Rückblick über fast 20 Jahre kann man jedoch erkennen, dass einzelne Themen, die an den ersten Farbensymposien diskutiert worden sind, später tatsächlich in der industriellen Farbstoffchemie oder an Hochschulen weiterentwickelt wurden. So war ein Vortrag am ersten Farbensymposium über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Farbe organischer Verbindungen von wegweisender Bedeutung für die spätere Entwicklung von Parametern für die Beschreibung von Lösungsmittelleffekten im allgemeinen. Am gleichen Symposium wurde zum ersten Mal über die kontinuierliche Herstellung von Azo-Pigmenten berichtet – ein Verfahren, das in den siebziger Jahren allgemein Eingang in der Industrie fand. Umgekehrt fällt auf, dass – trotz eines Vortrages von G. Porter, dem späteren Nobelpreisträger, am 1. Farbensymposium – die Photochemie von Farbstoffen und Färbungen bis heute wenig bearbeitet wurde: Die heutigen analytischen Möglichkeiten würden es an sich erlauben, photochemische Abbauprodukte von Färbungen recht genau zu analysieren – eine Arbeit, an die sich aber noch kaum ein Farbenchemiker herangewagt hat! Ein Grund dürfte allerdings darin zu suchen sein, dass das Problem der Lichtechtheit vom Gesichtspunkt des Farbstoffverbrauchers nicht mehr die Bedeutung hat, die ihm vor 50 und mehr Jahren zukam, als die Lichtechtheit der meisten technischen Farbstoffe den Anforderungen der Praxis noch nicht genügte.

Reaktionen, die in der Industrie gefunden und worüber an Farbensymposien berichtet wurde, wurden später an Hochschulen eingehend untersucht (z. B. die Azo-Synthese von *Suckfüll* und *Dittmer*), während umgekehrt Überblicksreferate über ungelöste Probleme, die an Farbensymposien gehalten wurden, nachweisbar später Industrie- und Hochschulchemiker zur Unter-

suchung dieser Fragen anregte (z. B. Isomerien in Azo-Farbstoffen).

Es ist deshalb wahrscheinlich, dass auch Themen, die am letzten Farbensymposium (1976) behandelt worden sind und grosses aktuelles Interesse haben – etwa «Energieumwandlung durch Farbstoffmoleküle» und «Farbenchemie und Umwelt» – für die zukünftige Entwicklung der Farbstoffchemie wegweisend sein können.

Die Farbensymposien wurden wie erwähnt abwechselungsweise durch Schweizer und Deutsche Farbenchemiker organisiert. Sie fanden statt:

1. Farbensymposium, 24.–29. Juni 1960, Basel
2. Farbensymposium, 21.–24. April 1964, Schloss Elmau, Oberbayern
3. Farbensymposium, 16.–19. Mai 1967, Interlaken
4. Farbensymposium, 11.–15. Mai 1970, Lindau (Bayern)
5. Farbensymposium, 24.–28. September 1973, Basel
6. Farbensymposium, 27. September–1. Oktober 1976, Freudenstadt (Schwarzwald)
7. Farbensymposium, 24.–27. September 1979, Interlaken

Die Organisation und Durchführung dieser Symposien wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung der deutschen und schweizerischen Farbenfabriken, nämlich der Firmen BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh., Bayer AG, Leverkusen, Ciba-Geigy AG, Basel (bzw. vor 1970 Ciba Aktiengesellschaft, Basel, und J. R. Geigy AG, Basel), Hoechst AG, Frankfurt am Main, und Sandoz AG, Basel, sowie dem Schweizerischen Chemiker-Verband und der Gesellschaft Deutscher Chemiker, welche bei der Organisation mitwirkten. Das Vortragsprogramm für jedes der Symposien wurde von einem wissenschaftlichen Komitee festgelegt, dem Vertreter der Farbenfabriken des durchführenden Landes, der Bundesrepublik Deutschland bzw. der Schweiz, aber auch Hochschulprofessoren sowie Vertreter des anderen Landes angehörten. Es würde zu weit führen, die Mitglieder aller sieben Komitees hier aufzuzählen. Besonderen Dank gebührt jedoch den Organisatoren des 1. Farbensymposiums, *Walter Jenny* (Ciba Aktiengesellschaft), *Ernest Merian* (Sandoz AG) und *Guido Schetty* (J. R. Geigy AG): Ihre initiative Art der Vorbereitung und Durchführung aller organisatorischen Arbeiten wie auch die Festlegung des wissenschaftlichen Programmes (wobei sie von Prof. *Robert Wizinger* unterstützt wurden) hat sich so bewährt, dass sie für alle späteren Symposien wegleitend war.

Die wissenschaftlichen Komitees aller sieben Symposien haben sich bemüht, Referenten nicht nur aus der Bundesrepublik und aus der Schweiz, sondern auch aus anderen Ländern zu gewinnen: Die Farbstoffchemie ist – wie jede richtige Wissenschaft – an keine

Grenzen gebunden! Möge das 7. Internationale Farbensymposium in Interlaken 1979 die Tradition dieser Symposien bezüglich wissenschaftlichem Niveau wei-

terführen und dazu beitragen, dass die persönlichen Kontakte unter den Chemikern, die sich für Farbstoffe interessieren, weiter gepflegt werden können!

Die Bedeutung der schweizerischen Farbstoffindustrie im Rahmen der gesamten schweizerischen chemischen Industrie



H. Kilchenmann, Sandoz AG, Basel *

1. Ursprung und Entwicklung der Farbenchemie als Vorläufer der schweizerischen chemischen Industrie

Im 19. Jahrhundert begann eine systematische Entwicklung der organischen Chemie, ausgelöst durch die Harnstoffsynthese, die der in Deutschland geborene *Friedrich Wöhler* entdeckte. Sie widerlegte die Auffassung, dass organische Stoffe nur durch eine besondere Lebenskraft entstehen, und löste eine rasche Entwicklung in der künstlichen Darstellung organischer Verbindungen aus.

Als Folge der Fortschritte der organischen Chemie ergriffen die Chemiker frühzeitig die Gelegenheit, die Reihe der bis anhin allein zugänglichen natürlichen Pflanzen-, Tier- und Mineralfarbstoffe durch synthetische Produkte zu ergänzen. Diese Entwicklung, die 1856 mit der zufälligen Entdeckung des Mauveins durch den 18jährigen Engländer *William Henry Perkin* einsetzte, hat in zahlreichen Ländern eine leistungsfähige Farbstoffindustrie entstehen lassen.

Basel bildete damals, zusammen mit den benachbarten Gebieten, das Zentrum einer blühenden Seidenband- und Baumwollindustrie, welche grosses Interesse an den neuen, synthetischen Farbstoffen zeigte. Noch im Entdeckungsjahr des Mauveins nahm die Firma Clavel – später *Ciba* – die industrielle Produktion von Farbstoffen in der Schweiz auf. 1859 folgte *Geigy* und die Firma *Kern* und *Sandoz* – die Vorgängerin der heutigen Firma *Sandoz* – wurde 1886 gegründet. Der schnelle Aufschwung der Farbstoffindustrie und die dabei gewonnenen chemischen Erkenntnisse ermög-

lichten diesen Firmen nach der Jahrhundertwende sukzessive eine Ausdehnung ihrer Aktivitäten auf neue Gebiete, wie Pharmazeutika (Mutterkornalkaloide, Herzglykoside, Hormone, Antihistamine, Antirheumatika und Chemotherapeutika), Agroprodukte (Pestizide, Pflanzenschutzmittel) und Kunststoffe usw. Die im Jahre 1896 gegründete Firma *Hoffmann-La Roche & Co.* konzentrierte ihre Tätigkeit von Anfang an auf den pharmazeutischen Bereich. Bekannte synthetische Wirkstoffe aus der Gründerzeit sind unter anderem Phenacetin und Salicylsäure. In der Neuzeit hat sich Hoffmann-La Roche vor allem mit ihren Psychotherapeutika einen Namen gemacht.

Heute gibt es in der Schweiz rund 370 chemische Betriebe, die zwar nur rund 4% aller Industriebetriebe darstellen, aber mit über 60000 Mitarbeitern 9% aller in der Industrie tätigen Personen beschäftigen. Die schweizerische chemische Industrie ist eine Wachstumsindustrie. Dies geht unter anderem 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. Die schweizerische chemische Industrie gehört mit ihrem kleinen Binnenmarkt traditionell zu den wichtigsten Exportindustrien des Landes. Sie verfügt über keine landeseigene Rohstoffe und von den von ihr benötigten Grundstoffen werden nur wenige eigenfabriziert. Die schweizerische chemische Industrie ist Herstellerin von Erzeugnissen mit hoher Wertschöpfung. So beträgt der Exportwert veredelter chemischer Produkte rund Fr. 11.40/kg gegenüber nur Fr. 1.50/kg für importierte Roh- und Zwischenprodukte. Eine Studie der englischen Zeitschrift «Chemical Age»** über die 200 umsatzgrössten Unternehmen der Welt zeigt, dass die schweizerischen Chemiefirmen im Jahr 1977 einen Umsatzanteil von 3,6% innehatten.

2. Die schweizerische Farbstoffindustrie

Die Bedeutung der schweizerischen Farbstoffindustrie, die heute weltweit einen Marktanteil von rund 15% erreicht, basiert auf

– einem umfangreichen Forschungs- und Entwicklungseinsatz

* H. Kilchenmann, Assistent des Leiters Departement Farben, Sandoz AG, CH-4002 Basel.

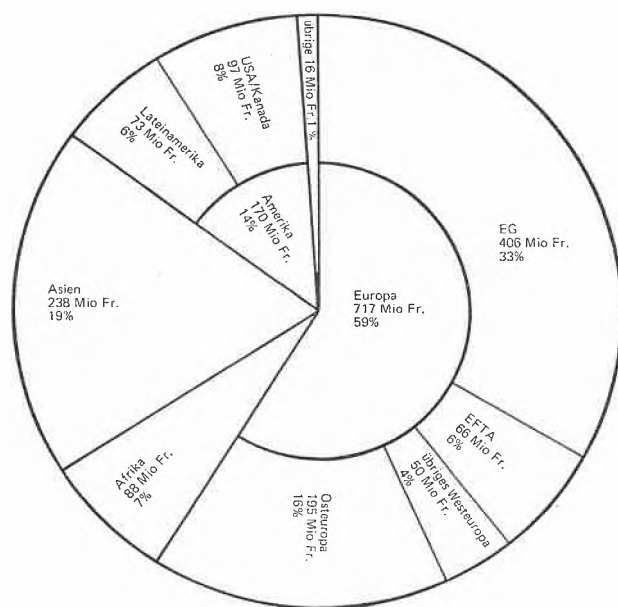
** Quelle: «Chemical Age» July 28, 1978.

- einer fortschrittlichen Anwendungs- und Verfahrenstechnologie
- einer weltweiten Absatzorganisation mit einem gut ausgebauten Kundendienst

Die fast ausschliesslich im Raume Basel ansässige schweizerische Farbstoffindustrie verfügt über ein vollständiges Produktionsangebot, das praktisch alle Einsatzbereiche abdecken kann. Der Hauptabsatzmarkt für Farbstoffe ist die Textilindustrie. Das jährliche Wachstum dieser Industrie wird auf 3–4% geschätzt, wobei für die einzelnen Substrate eine unterschiedliche Entwicklung vorausgesagt wird (vgl. Chemical and Engineering News vom 26.2.79):

– Baumwolle	+ 2,5 %
– Polyester	+ 8,3 %
– Polyamid	+ 4,1 %
– Viskose, Zellulose	+ 2,0 %
– Polyacrylnitril	+ 7,1 %
– Wolle	+ 0,2 %
– Acetat	+ 0 %

Weitere grössere Einsatzgebiete für Farbstoffe sind die Leder-, Papier- und Metallindustrie sowie die Hersteller von Druckfarben, Lacken und Anstrichfarben. Die Gesamtkapazität für Farbstoffe liegt in der Grössenordnung von über 800000 Tonnen, wobei in Westeuropa ca. 40%, im Ostblock ca. 25%, in den USA ca. 20% und in Japan und einigen weiteren Ländern ca. 15% hergestellt werden.



Die schweizerische Farbstoffindustrie ist sehr stark exportorientiert. Schon früh zeigte sich auf den Auslandsmärkten, dass eine erfolgreiche Ausweitung des Geschäftes in den wichtigsten Absatzgebieten nur möglich ist, wenn Farbstoffe dort auch lokal fabriziert werden. So haben heute die beiden Firmen Ciba-Geigy und Sandoz neben Gemeinschaftswerken in England (Clayton), den USA (Toms River) und Brasilien (Resende)

eigene Fabrikationsstätten in vielen anderen Ländern. In diesen Werken werden Farbstoffe z. T. basierend auf Ausgangsprodukten, z. T. auf Zwischenprodukten aus den Basler Stammhäusern, hergestellt. Der im Ausland erzielte Farbstoffumsatz erreicht über 95% des totalen Umsatzes.

3. Die Exporte der schweizerischen chemischen und Farbstoffindustrie

Trotz der Verlagerung von Produktionen ins Ausland hat der Standort Schweiz für die chemische Industrie nach wie vor eine grosse Bedeutung. Die 1978 getätigten Exporte erreichten 8,4 Mrd Fr., wobei die einzelnen Branchen folgenden Anteil hatten.

Branchen	Ausfuhr Mio Fr.	%-Anteil
Farbstoff	1229	14,6
Pharmazeutika *	3473	41,1
Ungeformte Kunststoffe	378	4,4
Ätherische Öle, Riech- und Aromastoffe	432	5,1
Kosmetika und Parfumerien	109	1,3
Pflanzenschutz- und Schädlings- bekämpfungsmittel	485	5,7
Andere Erzeugnisse	2344	27,8
davon: Anorganische Erzeugnisse	155	1,8
Organische Erzeugnisse **	1508	17,9
Total	8445	100,0

* inkl. pharmazeutische Wirkstoffe

** exkl. pharmazeutische Wirkstoffe

Bei den Farbstoffen wurden mehr als 50% nach Europa exportiert, wobei die Wirtschaftsgruppen sich wie folgt an diesem Umsatz beteiligten:

4. Die Forschungsleistungen der schweizerischen Farbstoffindustrie

Die in der schweizerischen Farbstoffindustrie tätigen Forschungschemiker leisteten in der Entwicklung von neuen Farbstoffen einen wichtigen Beitrag. So wurde u. a. 1883 der erste auf Baumwolle direktziehende Farbstoff entdeckt – das Sonnengelb –, das heute noch als Papierfarbstoff verwendet wird. Ab 1907 wurden die indigoiden Küpenfarbstoffe für wasch-, chlor- und lichtechte Baumwollfärbungen entwickelt. Eine weitere beachtliche Leistung stellten die wasserlöslichen Metallkomplexfarbstoffe dar, die 1915 zum Färben von Wolle auf den Markt gebracht wurden. Für das walkechte Färben von Wolle wurden 1912/14 schliesslich die tosylierten Säurefarbstoffe erfunden.

Die darauf folgende Entwicklung bis nach dem Zweiten Weltkrieg zeichnete sich in einer starken Konzentration der Aufwendungen zur Verbesserung der Echtheiten, zur Vervollständigung der eingeführten Gammen, zur Erhöhung der betriebssicheren Anwendung und zur Vereinfachung und Erweiterung der applikatorischen Einsatzmöglichkeiten aus. Eine erneut stür-

mische Entwicklung begann dann in den fünfziger Jahren mit der Entdeckung der Reaktivfarbstoffe und dem Durchbruch der vollsynthetischen Fasern. Wiederum gelang es der schweizerischen Farbstoffindustrie, erfolgreiche Innovationen zu erarbeiten und sich unter den führenden Produzenten der Welt zu behaupten. Als Beispiele seien die Cibacron-Farbstoffe (Ciba), die Maxilon-Farbstoffe (Geigy) und die Foron-Farbstoffe (Sandoz) erwähnt, die als neue Gammen weltweite Erfolge verbuchten.

Die gut fundierte wissenschaftliche Ausbildung an den landeseigenen Hochschulen, wo bekannte Dozenten wie beispielsweise R. Willstätter, V. Meyer und E. Fierz an der ETH in Zürich oder R. Nietzky an der Universität Basel zur Verfügung standen, bildete einen wichtigen Faktor für die Erfolge der schweizerischen Unternehmen im Farbstoffsektor.

5. Aktuelle Probleme der schweizerischen Farbstoffindustrie

Die schweizerische Farbstoffindustrie hatte in den letzten Jahren mit verschiedenen, recht unterschiedlichen Problemen zu kämpfen:

1. Anfang der siebziger Jahre erweiterten die meisten Farbstoffproduzenten ihre Kapazitäten, um den steigenden Bedarf decken zu können. In der Folge ergaben sich durch die Rezession der Jahre 1974/75, von welcher die Chemiefaserindustrie besonders hart betroffen wurde, die sich aber auch auf die Farbstoffindustrie sehr stark auswirkte, bedeutende *Überkapazitäten*, die auch heute die Wettbewerbslage noch wesentlich beeinflussen.

2. Auf dem Gebiet des *Umweltschutzes*, der *Toxikologie* und der Sicherheit nehmen die Anforderungen ständig zu. Allein um den Forderungen des Umweltschutzes (Gewässerschutz, Lufthygiene, Schutz des Bodens) Genüge zu leisten, wendet die schweizerische Farbstoffindustrie für Umweltschutzanlagen jährlich über 10% ihrer gesamten Investitionen auf.

3. Die *Höherbewertung des Schweizer Frankens* gegenüber den Währungen unserer wichtigsten Handelspartner seit Beginn der siebziger Jahre hat die Konkurrenzfähigkeit der schweizerischen Farbstoffindustrie stark erschwert. Die Kursdifferenzen sind zwar nicht allein durch eine Wertsteigerung des Schweizer Frankens bedingt, sondern – in den Hochinflationen – auch durch den Zerfall der ausländischen Währungen, wie z.B. beim Pfund und der Lire. Die niedrige Inflation der letzten Jahre konnte die negati-

ven Auswirkungen der isolierten Ueberbewertung des Schweizer Frankens nur geringfügig verringern.

4. Eine neue zu beachtende Entwicklung ist der in letzter Zeit wieder vermehrt auftretende *Protektionismus*. Aber nicht nur der Protektionismus bereitet der schweizerischen Farbstoffindustrie Sorgen. Produzenten aus Ländern mit tiefen Lohnkosten sind heute in der Lage, eine grosse Zahl von Farbstoffen zu Preisen zu offerieren, die für die schweizerischen Farbstoffhersteller nicht mehr sehr interessant sind.

Aus den oben aufgeführten Gründen wird die Frage des *Standorts Schweiz* immer wieder diskutiert. Es gibt glücklicherweise nach wie vor gewichtige Vorteile, die für den Standort Schweiz sprechen und die bis heute bewahrt bleiben konnten.

Es sind dies:

- die hohe Innovationskraft der schweizerischen Forschung
- die politische Stabilität
- der soziale Frieden
- gut qualifizierte Arbeitskräfte
- erstklassiges, technisches Know how mit hochqualifizierten Ausbildungszentren
- eine gut ausgebauten Infrastruktur.

Der Standort Schweiz wird daher für die schweizerische Farbstoffindustrie im Rahmen der heutigen Tätigkeiten seine Bedeutung behalten. Die zukünftige Expansion dagegen wird sich vorwiegend im Ausland vollziehen, weil dieser Entwicklung in der Schweiz aus verschiedenen Gründen doch Grenzen gesetzt sind.

6. Ausblick

Die Farbstoffindustrie kann in Zukunft nicht mehr mit den gleichen Wachstumsraten wie in den Zeiten der Hochkonjunktur rechnen. Die schweizerische Farbstoffindustrie kann ihre Position halten, wenn sie weiterhin auf die hohe Innovationskraft von Forschung und Entwicklung zählen kann. Der Wille dazu ist vorhanden: die schweizerische Farbstoffindustrie stellt für Forschung und Entwicklung nach wie vor bedeutende Beträge in der Grössenordnung von über 4% ihres Umsatzes zur Verfügung. Im weiteren sind in den letzten Jahren Effizienz und Produktivität durch Verfahrensverbesserungen, Anpassen der Struktur an die heutigen Gegebenheiten, gezielte Marktanstrengungen usw. ganz wesentlich gesteigert worden. Die schweizerische Farbstoffindustrie wird auch in Zukunft an die Entwicklung der gesamten schweizerischen chemischen Industrie einen wichtigen Beitrag leisten.

Hochtemperatur-Elektrolyse

Dr. F.J.Rohr *

Das schon in den sechziger Jahren bekannte Prinzip der Hochtemperatur-Elektrolyse bietet die Möglichkeit, Wasser in gasförmigem Zustand unter energetisch günstigen Bedingungen in die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff elektrolytisch zu zerlegen. Bei Betriebstemperaturen von 800–1000 °C wird ohne Anwendung von Edelmetallkatalysatoren der Reaktionsablauf an den Elektroden stark beschleunigt, so dass Spannungsverluste durch Polarisation weitgehend vermieden und hohe Stromdichten erzielt werden können. Ein weiterer Vorteil der hohen Betriebstemperatur liegt darin, dass die für die Wasserelektrolyse erforderliche elektrische Arbeit mit steigender Temperatur abnimmt und dafür billigere Wärmeenergie, z.B. die bei hoher Temperatur anfallende Prozesswärme von Hochtemperatur-Reaktoren, eingesetzt werden kann (Abb. 1 und 2). Nachteile der Hochtemperatur-Elektrolyse sind die mit der hohen Betriebstemperatur verbundenen technologischen Schwierigkeiten.

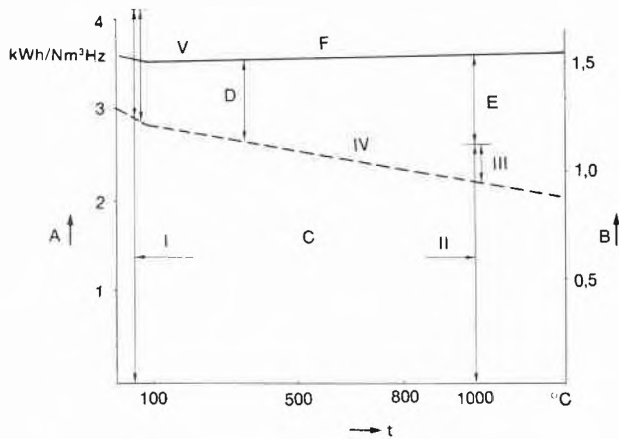


Abb. 1: Vergleich des Energiebedarfs bei Niedertemperatur- und Hochtemperatur-Elektrolyse. Es bedeuten:

- A Energiebedarf
- B Zellenspannung (V/Zelle)
- C Elektrischer Gesamtenergiebedarf
- D Theoretische Wärmeenergie
- E Wärmebedarf HTR
- F Theoretische Gesamtenergie (H₂O flüssig)
- I NT-Elektrolyse
- II HT-Elektrolyse
- III Elektrische Verluste
- IV Theoretische elektrische Energie
- V Elektrische Verluste

Das Prinzip der Hochtemperatur-Wasserelektrolyse mit Zirkonoxid-Festelektrolytzellen ist in Abb. 3 dargestellt. Die Zelle besteht im wesentlichen aus einem sauerstoffionenleitenden, gasdichten Keramikrohr, auf dessen innerer und äußerer Oberfläche poröse elektronenleitende Schichten als Elektroden aufgebracht sind. Die Sauerstoffionenleitfähigkeit des Zirkonoxid-Festelektrolyten erfolgt über Leerstellen im Sauerstoffionen-Teilgitter, die durch Zudotieren von zwei- oder dreiwertigen Metalloxiden, wie z.B. CaO, Y₂O₃ oder Yb₂O₃ erzeugt werden. Als Materialien für die Innenelektrode (Wasserstoffelektrode) werden Nickel oder Kobalt und für die Aussenelektrode (Sauerstoffelektrode) elektronenleitende Mischoxide verwendet. Bei Temperaturen von 800 bis 1000 °C erreicht die Sauerstoff-

* Dr. F.J.Rohr, Zentrales Forschungslabor, Brown Boveri, Heidelberg

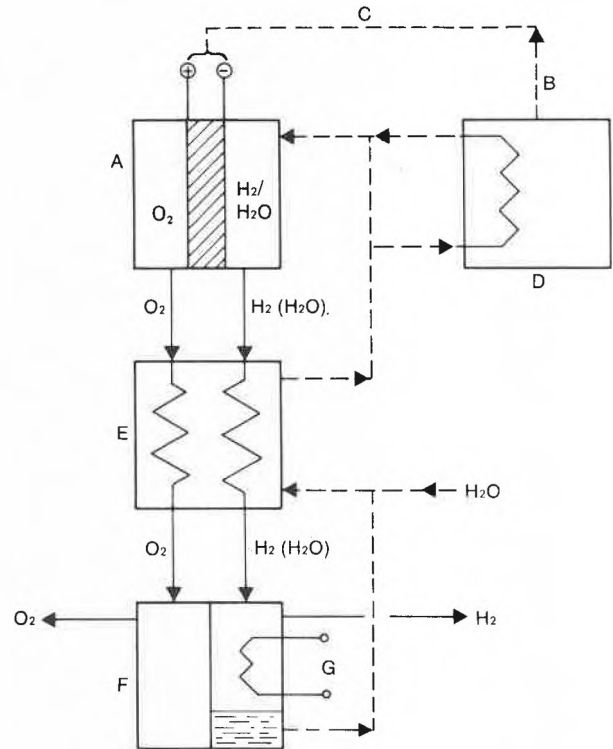


Abb. 2: Schema einer Hochtemperatur-Elektrolyse-Anlage.

Es bedeuten:

- A Hochtemperatur-Elektrolyseur
- B Prozesswärme
- C Elektrische Energie
- D Hochtemperatur-Reaktor
- E Wärmeaustauscher
- F Kondensator
- G Kühlwasser

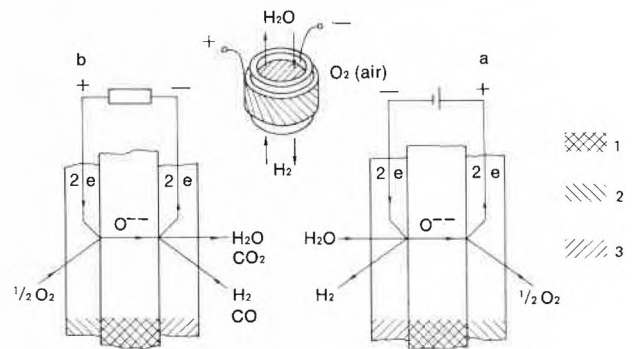


Abb. 3: Schematischer Aufbau und Funktion der HT-Elektrolyse- und HT-Brennstoffzelle. 1 Solid electrolyte ZrO₂ (Y₂O₃) 2 Air electrode Metal oxide 3 Fuel electrode Ni; Co.

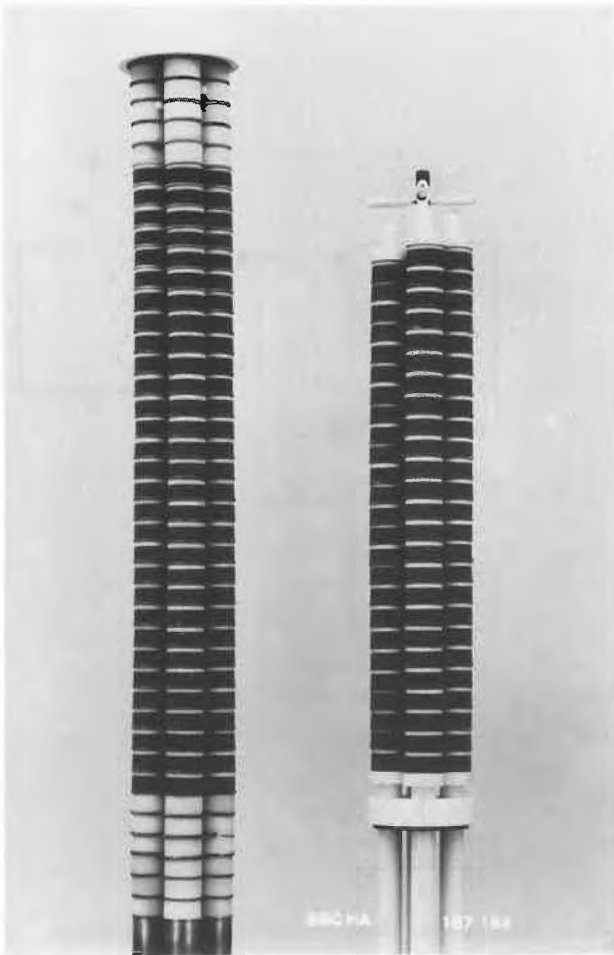


Abb. 4: Aufbau kleiner Versuchszellen und deren Serienschaltung zu vielzelligen Moduln, die sowohl für die Wasserstoff- als auch für die Stromerzeugung verwendet werden können (Photos Brown Boveri)

ionenleitfähigkeit des Zirkonoxid-Festelektrolyten Werte, die mit der Ionenleitfähigkeit flüssiger Elektrolyte nahezu vergleichbar sind. Leitet man bei diesen Temperaturen Wasserdampf durch das Innere der rohrförmigen Zelle, und legt man an deren Elektroden eine Gleichspannung von 1,2 bis 1,5 Volt, so werden die Wassermoleküle an der negativen Innenelektrode unter Bildung von Wasserstoff- und Sauerstoffionen zerlegt. Die Sauerstoffionen wandern durch den ionenleitenden Zirkonoxid-Elektrolyten zur positiven Aussenlektrode und werden dort unter Elektronenabgabe und Bildung von molekularem Sauerstoff entladen. HT-Elektrolysezellen können auch als Brennstoffzellen betrieben und zur Stromerzeugung verwendet werden. Hierzu wird der Innenelektrode Wasserstoff und der Aussenlektrode Sauerstoff bzw. Luft zugeführt. Die bei der HT-Elektrolyse beschriebenen Reaktionsschritte verlaufen jetzt in umgekehrter Richtung. An den Elektroden wird eine Gleichspannung von ca. 1 Volt erzeugt.

Der Aufbau kleiner Versuchszellen und deren Serienschaltung zu vielzelligen Moduln, die sowohl für die Wasserstoff- als auch für die Stromerzeugung verwendet werden können, ist in Abb. 4 dargestellt. Die charakteristischen Daten dieser Laborzellen sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Betriebstemperatur:	800–1000 °C
Elektrolysebetrieb	
Zellenspannung:	1,2–1,5 V/Zelle
Stromdichte:	0,3–0,7 A/cm ²
Brennstoffzellenbetrieb	
Leerlaufspannung:	ca. 1 V/Zelle
Leistungsdichte:	0,2–0,4 W/cm ²
Wechselbetrieb als Elektrolyse-Brennstoffzelle	
Wirkungsgrad der Stromspeicherung:	40–55 %

Die Entwicklung der Hochtemperatur-Elektrolyse befindet sich noch im Laborstadium. Der technische Einsatz ist noch ungewiss und wird nicht vor 1990 erwartet.

Erdgas – GEK-Substitutionsenergie Nummer 1

Was nach der Ölkrise parallel zu sinkenden Heizölpreisen wieder einschloß, wird seit Ende 1978 durch die Ereignisse im Iran (und anziehende Heizölpreise) wieder aktualisiert: Das Bewusstsein, dass mit unserer Energieversorgung nicht alles zum besten bestellt ist.

Die Eidgenössische Kommission für eine Gesamtenergiekonzeption hätte sich für ihren Schlussbericht, der am 19. Dezember vergangenen Jahres nach einigen Geburtswehen der Öffentlichkeit vorgestellt wurde, keine bessere Gesamtsituation schaffen können: Die Bevölkerung ist wieder für Energiefragen sensibilisiert.

Der Grund für die Bildung der GEK und für den durch den Bundesrat formulierten Auftrag, die energiepolitischen Ziele der Schweiz zu formulieren, die notwendigen Massnahmen aufzuzeigen, die verschiedenen Energieträger im Gesamtzusammenhang zu beurteilen und die Möglichkeiten zum Energiesparen und zum Einsatz umweltfreundlicher Technologien zu untersuchen, lag allerdings nicht in solch tagespolitischen Ereignissen, wenn auch die seinerzeitige Ölkrise einen wichtigen Anstoss gab. Ausschlaggebend war vielmehr die Erkenntnis, dass bei unveränderten Energievorräten unseres Planeten, besonders das Erdöl im Laufe des nächsten Jahrhunderts langsam zur Neige geht, und

die Tatsache, dass die einseitige Erdölabhängigkeit der Schweiz wesentliche wirtschaftliche und politische Nachteile hat.

Dementsprechend hatte die Kommission für eine Gesamtenergiekonzeption (GEK) in ihrem Bericht die Sicherstellung einer angemessenen Versorgung mit Energie ebenso zu berücksichtigen wie die Verringerung der politischen und wirtschaftlichen Abhängigkeit vom Ausland bzw. Vermeidung einseitiger Abhängigkeiten, Schutz des Menschen, der Umwelt, Schonung der Ressourcen.

Oberstes Ziel unserer Energiepolitik sei die Mehrung der materiellen und immateriellen Werte. Um dies zu erreichen, hat die Energieversorgung ausreichend und sicher zu sein, wirtschaftlich und umweltgerecht – dies auch bezogen auf die Nachwelt und die Ressourcen.

Diese Ziele sollen erreicht werden durch

Sparen – weniger Verschwendung, rationellerer Energieeinsatz;

Forschen – um neue Energiequellen zu erschliessen;

Substituieren – um die Erdölabhängigkeit zu vermindern und die Energieversorgung breiter, d.h. auf mehr Energieträger abzustützen;

Vorsorgen – als mengenmässige Sicherheit der Versorgung mit importierten Energieträgern in Krisenzeiten.

Als staatliche Steuerungsmassnahmen zur Realisierung dieser

Postulate sieht die GEK – kurz zusammengefasst – Information und Aufklärung, Vorschriften, Energie-Abgaben, finanzielle Förderungen und Subventionen. Ein Teil dieser Massnahmen kann mit den heutigen gesetzlichen Möglichkeiten angepackt werden, für einen weiteren Teil (Abgaben, z.T. Subventionen) wäre ein Energie-Verfassungsartikel notwendig.

Der GEK-Schlussbericht enthält nun vier Szenarien, welche sich durch das Ausmass der ergriffenen Massnahmen unterscheiden, und welche sozusagen aufzeigen, was passiert, wenn ...

Szenarium I

Unbeeinflusste Entwicklung.

Szenarium II

Volle Ausschöpfung der heutigen rechtlichen Möglichkeiten.

Szenarium III

Dito, aber ergänzt durch zusätzliche Bundeskompetenzen, zu deutsch einen Verfassungsartikel. Szenarium III wurde in 10 Varianten und Unterszenarien aufgeteilt.

Szenarium IV

Stabilisierung des Energieverbrauchs ab 1985.

Die Szenarien I und IV hat die GEK eliminiert. Eine Kommissionsminderheit hat für Szenarium II votiert, die förderalistische Lösung sozusagen, und die Kommissionsmehrheit für das Szenarium III.

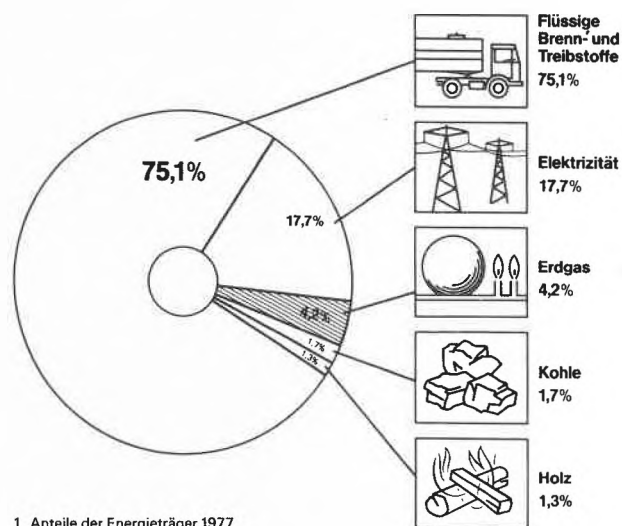
Das Szenarium II basiert auf einer Zunahme des Endenergiebedarfs um 2,1 % pro Jahr (Zuwachs des Bruttoinlandsprodukts: 2,5 %). Bis 1985 würde der Energieverbrauch um einen knappen Viertel auf 180000 Tcal steigen, bis 2000 um zwei Drittel auf

245000 Tcal (1975: 146700 Tcal). Während bei diesem Szenarium der Erdölanteil von 76,6 % im Jahre 1975 auf 68,2 % im Jahre 1985 bzw. 64,5 % im Jahre 2000 absinkt. Wie in allen anderen Szenarien ist der Substitutionsanteil des Gases am grössten: 53 % beträgt er bis 1985. Bis 2000 nimmt die GEK den Gasanteil an der Substitution etwas kleiner an, nämlich 39 % (Elektrizität als Nr. 2 mit 24 %). Gasanteile am Gesamtenergieverbrauch nach diesen Szenarien: 8,4 % für 1985 (1975: 3,4 %), 8,9 % des gestiegenen Verbrauchs im Jahre 2000. Kohle in fester, vergaster und flüssiger Form würde von 1975 (1,3 % nur in fester Form) bis 2000 auf 2,3 % steigen, ebenso Holz, Müll, Abfälle, Kernenergie bis 2000 auf 9,9 % (1975: 3,0 %), Wasserkraft 9,9 % (13,4 %), neue Energien (z.B. Sonnenenergie) 1,5 % (1975: 0,0...1). Gegenüber einer unbeeinflussten Entwicklung ergäbe sich eine Energieeinsparung von 9,3 % bis 2000, es würden 23,5 % des Erdölverbrauchs durch andere Energieträger substituiert.

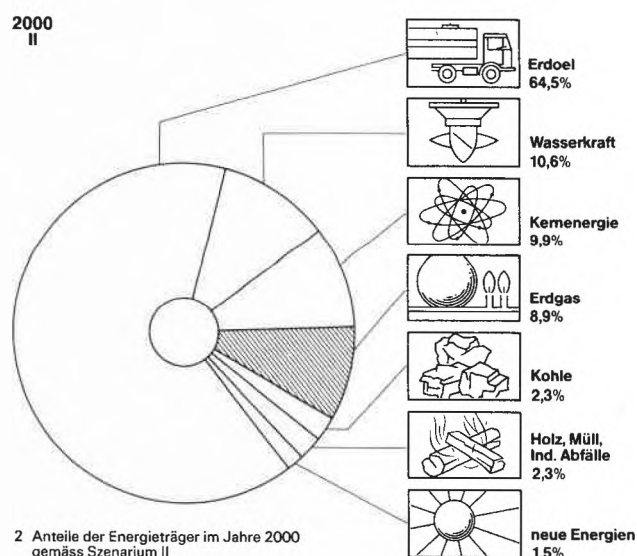
Beim Szenarium III, Grundvariante c, ist die Erdöleinsparung grösser. Hier muss auf das Jahr 2000 projiziert werden, weil ein Verfassungsartikel realistischerweise nicht vor 1985 zu erwarten ist. Hier beträgt der für 2000 angenommene Energiebedarf 210000 Tcal. Der Erdölanteil würde von 76,6 im Jahre 1975, auf 48 % sinken. Erdgas hätte 13,3 % zu decken und somit wieder den Löwenanteil der Substitution zu übernehmen, Kernenergie mit 13,2 % fast soviel, Wasserkraft 12,3 %, Kohle mit 4,2 % wieder gleichviel wie Holz, Müll und Abfälle, neue Energie 4,9 %. Gegenüber Szenarium I könnten 22,2 % Energie gespart werden. In den übrigen Untervarianten des Szenariums III variiert der für 2000 angenommene Energieverbrauch zwischen 194000 und 227000 Tcal, der Gasanteil läge zwischen 10,6 und 14,1 %.

Die Gründe dafür, dass das Gas in allen relevanten Szenarien bzw. Untervarianten das Rückgrat der Erdölsubstitution zu bilden hat, sind die folgenden:

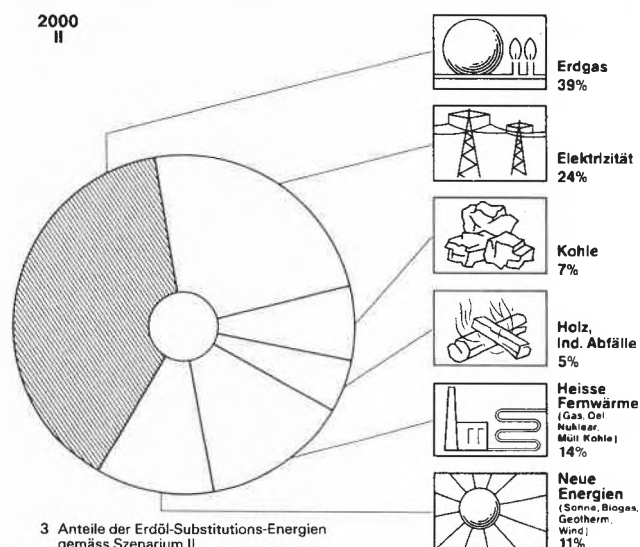
– Die Gasindustrie hat mit 1,2 Mrd Franken Investitionen in den letzten Jahren eine gesamtschweizerische und regionale Infrastruktur für die Verteilung von Erdgas auf die Beine gestellt bzw. sichtbar im Boden verlegt, welche ohne wesentliche Zusatzinvestitionen von ihrer Kapazität her mehr Gas verteilen könnte als die GEK «verlangt». Diese Infrastruktur wird vervollständigt durch die Unigas-Leitung Mülchi-Orbe, deren Bau 1979 in Angriff genommen wird und den Leitungsring im Mittelland schliesst (Versorgung von Fribourg, Yverdon usw.).



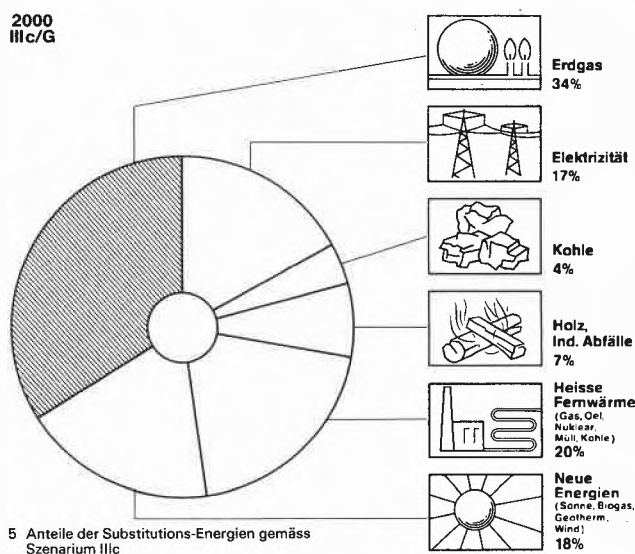
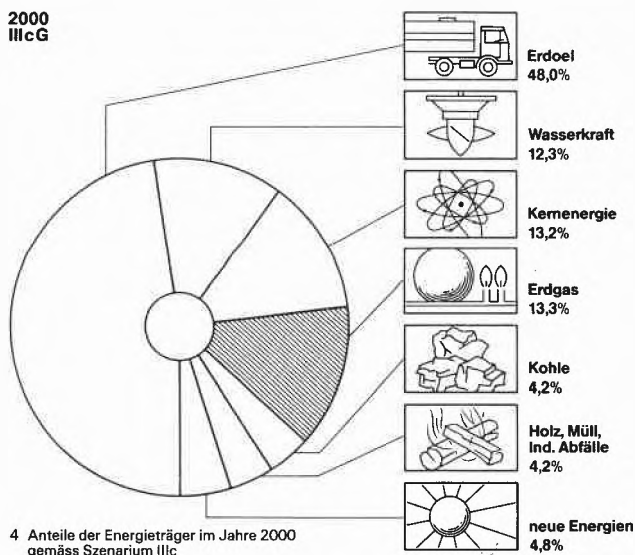
1 Anteile der Energieträger 1977



2 Anteile der Energieträger im Jahre 2000 gemäss Szenarium II



3 Anteile der Erdöl-Substitutions-Energien gemäss Szenarium II



- Erdgas ist in grossen Mengen vertraglich langfristig gesichert.
- Die Erdgasvorkommen sind geografisch anders verteilt als diejenigen des Erdöls; alle heutigen Erdgas Mengen stammen aus Westeuropa, sämtliche Verträge sind mit westeuropäischen Partnern abgeschlossen.
- Während laut Weltenergiekonferenz 1977 in Istanbul die höchste Förderungsrate des Erdöls bereits 1995 erreicht sein dürfte, schätzte diese den Kulminationspunkt der Erdgas-Produktion auf 2015. Nachher kann Kohlegas in die Bresche springen.
- Gas ist kompatibel – unter gewissen technischen Voraussetzungen sogar vermischbar – mit dem einheimischen Energieträger Biogas.
- Gas ist eine wirtschaftliche Alternative.
- Gas ist umweltfreundlich.
- Schlussendlich hat Gas von allen Energieträgern ausser der leider nicht beliebig vermehrbaren Wasserkraft den höchsten Primärenergiewirkungsgrad und gestattet zudem dank seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften neue energiesparende Technologien (Kesselwirkungsgrad, Abgaswärmerückgewinnung, Gas-Wärmepumpe, Totalenergieanlagen).

Die Gasindustrie hat also frühzeitig genug die Voraussetzungen geschaffen für die Rolle, die das Gas übernehmen soll. Sie hat ja auch mit der Erdölsubstitution bereits angefangen, indem seit dem Beginn der Einführung des Erdgases 1970 der Gasabsatz in der Schweiz vervierfacht wurde. Aus der langfristigen Perspektive der GEK lohnt es sich jedoch heute mehr denn je, die Variante Gas für jedes Bauvorhaben zu prüfen. *usogas*

Einstein, oder eine bestimmte Idee der Wissenschaft *

von Paul Dirac

Von einigen Fachleuten abgesehen, waren *Einstein* und seine Relativitätstheorie bis zum Ende des Ersten Weltkrieges niemandem bekannt. Plötzlich aber erregte diese Theorie ein gewaltiges Aufsehen. Es war die Zeit, als Sieger und Besiegte kriegsmüde waren, und so brachte ihnen die Relativität die Ablenkung, die sie suchten. Sie wurde zum Thema aller Gespräche; Zeitungen und Zeitschriften widmeten ihr unzählige Artikel.

Ich hörte den Namen Einstein zum ersten Mal in England, als ich an der Universität von Bristol studierte. Einstein führte ein ganz neues Denken in die Wissenschaft ein, das den Weg zu Wunderbarem und Phantastischem öffnete.

Um die ganze Bedeutung der Arbeiten Einsteins zu verstehen, muss man wissen, dass die grossen wissenschaftlichen Entdeckungen auf zwei Arten zustandekommen. Manchmal befinden sich mehrere Forscher auf dem Wege zur gleichen Entdeckung, die dann zu einem bestimmten Zeitpunkt wie eine reife Frucht vom Baume fällt. Beim Betrachten der Liste der Nobelpreisgewinner stellt man fest, dass diese Preise sehr oft an zwei oder drei Wissenschaftler gingen, die an der gleichen Sache arbeiteten; sie lagen im Wettstreit, und der Preis wurde dann unter jene aufgeteilt, die das Rennen gewannen.

Um eine andere Art von wissenschaftlicher Entdeckung handelt es sich, wenn ein Forscher allein arbeitend, ohne Rivalen, ohne Konkurrenten Wege und Gedankengänge einschlägt, die vor ihm noch niemand beschritten hat. Die Arbeit Einsteins ist zum Grossteil in diese Kategorie einzureihen. Wenn es ihn nicht gegeben hätte, wäre es niemandem auf Jahre oder Jahrzehnte hinaus gelungen, die gleichen Entdeckungen zu machen. Einstein ganz allein hat den Lauf der Geschichte der Wissenschaft vollständig geändert.

Ein grossartiger Erfolg

Der englische Astronom Sir Arthur Eddington, den die durch die Relativitätstheorie sich öffnenden Perspektiven lebhaft interessierten, veröffentlichte die Resultate von Experimenten, die die Exaktheit von Einsteins Hypothesen bestätigten. Das erste Experiment betraf die langsame Verschiebung jenes Punktes der Merkur-Umlaufbahn, in welchem sich der Planet der Sonne am nächsten befindet, mit andern Worten die Perihel-Verschiebung. Diese Verschiebung, die alle 100 Jahre einen Kreisbogen von 42 Sekunden beschreibt, konnte gemäss der Theorie von Newton nicht erklärt werden; die Theorie Einsteins jedoch sah dies voraus. Es war ein grossartiger Erfolg.

Man sagt, dass Einstein, als er von diesem Erfolg hörte, nicht besonders beeindruckt war, glaubte er doch, dass seine Theorie auf alle Fälle richtig sei. In der Folge wurde sie durch weitere Experimente bestätigt. Aber nehmen wir einmal an, dass sie nicht bestätigt worden wäre, sondern vielmehr ein Abweichen zwischen den beobachtenden Tatsachen und der Theorie bestanden hätte. Müsste man dann letztere als grundlegend falsch betrachten? Mitnichten. Der Umstand, dass eine Abweichung besteht, muss nicht als Widerlegung der grundlegenden Postulate einer Theorie angesehen werden, sondern vielmehr als eine unvollständige Interpretation der sich aus den Experimenten ergebenden Resultate.

* Erschienen in «unesco presse» Pressedienst der Nationalen Schweizerischen Unesco-Kommission, CH-3003 Bern

Diese Abweichung könnte ungenügend bekannten sekundären Wirkungen zugeschrieben werden, die durch spätere Arbeiten erklärt werden.

Einstein hat diese Theorie nicht erarbeitet, um genaue Beobachtungen zu stützen. Zu jener Zeit waren ihm die gemachten Beobachtungen auf diesem Gebiet nicht einmal bekannt. Was ihn leitete, war das Erfordernis, seiner Theorie die Schönheit und Eleganz zu verleihen, die allen grundlegenden Beschreibungen der Natur eigen ist. Mit andern Worten: er begründete seine Arbeiten auf der Idee, die er sich von der Natur machte und nicht auf der Notwendigkeit, irgendein Experimentierresultat zu rechtfertigen.

Ich begegnete Einstein bei mehreren Gelegenheiten: zum ersten Mal in Brüssel im Jahre 1927 während der Solvay-Konferenz, wo sich die grössten Namen aus der Wissenschaft aus allen Ländern der Welt zusammenfanden, um über die neuesten Entwicklungen auf ihren Wissensgebieten zu diskutieren. Zu jenem Zeitpunkt war die Theorie Einsteins bereits bestätigt und akzeptiert; sie war denn auch nicht Diskussionsthema. Worüber diskutiert wurde, war die Quantentheorie von Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger und andern. Natürlich wollten wir alle wissen, was Einstein zu diesen neuen Ideen sagte.

Er stand ihnen etwas ablehnend gegenüber. Da er selbst bemerkenswerte Resultate in der Anwendung der Geometrie und der Physik erreicht hatte, fand er, dass auf diesem Wege weitergegangen werden sollte. Er hatte sogar mehrere Jahre in dieser Richtung gearbeitet, ohne greifbaren Erfolg. Zweifellos sind seine diesbezüglichen Ideen grundlegend exakt, doch führten sie nicht zu einer befriedigenden Lösung.

Wissenschaftlicher «Five-o'clock»

Ich traf Einstein anlässlich einer andern Solvay-Konferenz; dann kam er nach Cambridge, wo ich arbeitete, und später nach Princeton, wo er Mitglied des Institutes für höhere Studien wurde. Ich war selbst mehrere Male in diesem Institut tätig, und Einstein lud mich bei verschiedenen Gelegenheiten ein, was ein grosses Privileg war. So konnte ich sehen, wie sehr die Wissenschaft praktisch sein ganzes Denken dominierte. Die Bewegungen der Teeblätter beim Umrühren in einer Tasse Tee veranlassten ihn zu wissenschaftlichen Interpretationen.

Im Verlaufe seiner Diskussionen mit andern Physikern von Princeton machte Einstein eine Bemerkung, die Berühmtheit erlangte und infolgedessen auf dem Kaminsims im Professorenzimmer des mathematischen Instituts eingraviert wurde. Um diese Bemerkung richtig einschätzen zu können, muss man Physiker oder Forscher sein und anerkennen, dass, als Gott die Welt erschuf, er die Menschen mit gewissen Rätseln konfrontierte. Um diese Rätsel lösen zu können, muss man die Mentalität Gottes verstehen. Einstein sagte: «Raffiniert ist Gott, aber böseartig ist Er nicht.»

Rostschutzwachs aus Nordseeöl

Bisher war Europa so gut wie ausschliesslich auf die Bezüge von sauerstoffhaltigen technischen Wachsen aus den Vereinigten Staaten angewiesen, die Grundlage von Rostschutzmitteln wie

von Unterbodenschutz bilden. Der Bedarf der Länder Europas beläuft sich gegenwärtig auf etwa 12000 t im Jahr. Davon nimmt der englische Markt rund 4000 t auf. Dank der Ölfunde in der Nordsee hat sich ein englisches Chemieunternehmen entschlossen, technische Wachse dieser Art in einer neuen Anlage zu gewinnen. Sie wurde nach einer Planungs- und Bauzeit von zwei Jahren mit einem Aufwand von 800000 Pfund Sterling (etwa 2,9 Mio Fr.) anfangs dieses Jahres dem Betrieb übergeben. Ihr Jahresausstoss beläuft sich auf bis zu 8000 t.

Das in der Anlage benutzte Oxidationsverfahren wurde über zwei Jahre lang in einer nach industriellen Massstäben arbeitenden Versuchsanlage entwickelt, die einen Jahresausstoss von 500 t hat.

EB

Anschrift: Carless Chemicals Company, Middlesborough, Cleveland, Yorkshire, England

Die Erdgas-Vorräte

Im vergangenen Jahr und besonders in den letzten Monaten ist über die Energieversorgung unseres Landes heute und in der Zukunft in bisher unbekanntem Ausmass diskutiert und geschrieben worden – vor allem im Zusammenhang mit dem Erscheinen des Schlussberichtes der Gesamtenergiekommission und der Abstimmung über die Atominitiative. Während dieses Meinungsstreites – der uns nicht zuletzt auch im Zusammenhang mit der weltweiten Energieproblematik noch lange begleiten wird – hat die schweizerische Gaswirtschaft unbeirrt, aus eigenen Kräften und sozusagen in aller Stille weiter am Ausbau der Gasversorgung gearbeitet und erneut einen bedeutenden Absatzzuwachs erreicht:

Der Endverbrauch an Gas hat 1978 wiederum zugenommen – er stieg um 10,6% auf 7080 Mio. Mcal oder 8234 Mio. Kilowattstunden. Dieser Gas-Jahreskonsum entspricht dem Energiewert von nicht weniger als 850 Mio. Liter Heizöl, das sind 12420 Eisenbahn-Zisternenwagen zu 57 Tonnen – aneinandergereiht ein Güterzug von 211 km, die Strecke von Zürich bis nahe an Lausanne.

Den Verbrauch an Gas mit Heizöl zu vergleichen ist nicht abwegig, werden doch bereits 48,4% des Gaskonsums zu Heizzwecken verwendet – mit der Warmwasserbereitung zusammen sind es sogar 52%. In der Tat ist der Mehrverbrauch an Gas zum Grossteil darauf zurückzuführen, dass immer mehr auf die rationelle Gasheizung umgestellt wird. Damit leistet die schweizerische Gaswirtschaft einen immer grösseren Beitrag an die Substitution des Erdöls.

Der Mehrkonsum an Gas um rund 11% bedeutet übrigens keine Zunahme des Gesamtenergieverbrauchs, der 1978 nur unwesentlich gestiegen sein dürfte, sondern eine echte Diversifikation der Energieträger. Wenn man – abgesehen von den Quantitäten – den hohen Energiewert und die Umweltfreundlichkeit des Erdgases berücksichtigt, wird man feststellen, dass Erdgas in der Tat hilft, Energie zu sparen – eine Aufgabe von nationaler Bedeutung, auch in der Zukunft.

Schweiz. Gasindustrie

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Am 25. August verschied nach langer Krankheit im Alter von 75 Jahren unser verehrter Ehrenpräsident und CHIMIA-Redaktor

Dr. phil. Max Lüthi
Burgdorf

Ein Nachruf auf den Verstorbenen wird im Oktober-Heft folgen.

Der Vorstand
des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neues Mitglied

Dr. *Hans Egli*, Im Guntengarten 14, 4107 Ettingen

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

Chronik

Ehrungen – Ernennungen

Universität Bern

Auf das neu geschaffene Ordinariat für Informatik wurde Dr. sc. techn. *Hansjürg Mey* gewählt. Prof. Mey war bisher Direktor für technische Entwicklung und Produktion bei der Hasler AG in Bern. Das Angebot des neuen Lehrstuhles für Informatik richtet sich in erster Linie an Mathematik-Studenten, aber auch an Absolventen anderer Studienrichtungen, die sich mit der EDV und der Elektronik beschäftigen.

Universität Genf

Dr. *Hans Bill* wurde zum ordentlichen Professor ans département de chimie physique de la faculté des sciences gewählt. – Dr. *Bernard Fulpius* wurde zum ordentlichen Professor ans département de biochimie de la faculté des sciences ernannt.

Universität Lausanne

Dr. *Jacques Mauel* wurde zum 3. Professor für Biochemie an die medizinische Fakultät ernannt.

Gestorben

Am 8. August 1979 starb in München im Alter von 68 Jahren nach längerem Leiden Prof. *Feodor Lynen*. Der Verstorbene galt als Pionier der Erforschung des Fettstoffwechsels und erhielt als solcher 1964 den Nobelpreis für Medizin und Physiologie. Lynen wurde 1953 ordentlicher Professor an der Universität München und ein Jahr später Direktor des Institutes für Zellchemie. Seit 1972 war er Direktor am Max-Planck-Institut für Biochemie, Vizepräsident der Max-Planck-Gesellschaft und Präsident der Alexander-von-Humboldt-Stiftung.

In Irland starb im Alter von 73 Jahren der Biochemiker *Boris Chain*. Ihm gelang 1940 zusammen mit Sir Howard Walter Florey

die Isolierung von Penicillin, einer Gruppe von Wirkstoffen aus dem Schimmelpilz *Penicillium notatum*. Es folgte bald die technische Gewinnung und so wurde Penicillin das erste «Antibiotikum», das in der Medizin Einsatz fand und auch gleich sensationelle Erfolge brachte. Eine neue Ära in der Bekämpfung von Infektionskrankheiten war eingeleitet. Zwar hatte schon 1928 Alexander Fleming beobachtet, dass *Penicillium notatum* antibakterielle Stoffe absondert, aber er hatte die Entdeckung damals nicht weiter verfolgt. Fleming, Florey und Chain erhielten zusammen 1945 den Nobel-Preis für Medizin. Chain wurde 1906 in Berlin geboren, emigrierte 1933 nach England und wurde britischer Staatsbürger. Bis zu seiner Emeritierung war Chain Professor für Biochemie am Imperial College of Science and Technology der Universität London.

Robert Burns Woodward zum Gedenken

Im Augustheft der CHIMIA (S. 303) war der am 8. Juli 1979 ganz unerwartet erfolgte Tod von Robert Burns Woodward, Professor für organische Chemie an der Harvard University, Cambridge, Mass., USA, und Direktor des nach ihm benannten Forschungsinstitutes in Basel, gemeldet worden.

Dr. Jacques Gosteli, Leiter des Woodward-Forschungsinstitutes – mit Werk und Persönlichkeit des Verstorbenen ganz besonders vertraut – hat einen Nachruf geschrieben, der hier in gekürzter Form folgt (ungekürzter Text in Chemische Rundschau vom 1. August 1979, S. 7, siehe auch Ciba-Geigy-Zeitung vom 10. Aug. 1979, S. 5).



Bereits als Neunjähriger unternahm der 1917 in Boston geborene Woodward erste Versuche im eigenen Laboratorium. Die Elementarschule absolvierte er drei Jahre schneller als üblich. Als er sich als Sechzehnjähriger am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge, Massachusetts, immatrikulierte, stiess seine eigenwillige Persönlichkeit zunächst auf Widerstand. Aber bald erkannten die Professoren die ungewöhnlichen Fähigkeiten des Jünglings und entschieden sich für einen auf ihn zugeschnittenen Lehrplan. Nach vierjähriger Studienzeit – üblich waren sieben Jahre – schloss er mit dem Doktorexamen ab.

Worauf basierte der Erfolg dieses jungen Mannes? Zum ersten besass Woodward ein phänomenales Gedächtnis; einmal Gelesenes oder im Laboratorium erarbeitete Resultate blieben beinahe unauslöschlich und jederzeit abrufbar in seinem Gedächtnis eingetragen. Hinzu kam die besondere Gabe, Resultate richtig zu interpretieren, zu deduzieren und Zusammenhänge zu erkennen. Bei seinen Überlegungen und Betrachtungen stellte Woodward stets ab auf Ergebnisse, die in Laborexperimenten erarbeitet worden waren.

Im jugendlichen Alter von 27 Jahren wurde Woodward Professor an der Harvard Universität, und er blieb dieser Schule bis zu seinem Ableben treu. Weltruhm trug ihm erstmals die 1944 mit W. Doering publizierte Synthese des Chinins ein, dessen künstliche Herstellung ein Meilenstein in der Entwicklung der synthetischen organischen Chemie darstellte. Es folgten Untersuchungen, die zur Strukturermittlung des Strychnins führten. Dabei interessierte Woodward vor allem, wie die Strychnos-Alkaloide in der Natur aufgebaut werden, sicher mit dem Hintergedanken, aus den gewonnenen Erkenntnissen Hinweise für die synthetische Herstellung abzuleiten. Doch dieses enorme Unternehmen wurde für später aufgehoben.

Während des Weltkriegs wurde Woodward miteinbezogen in das gigantische Penicillinprojekt. Es herrschte akuter Mangel an dem von Fleming in England entdeckten Antibiotikum, weshalb die Aufklärung der Struktur des lebensrettenden Medikaments und dessen Herstellung gefördert werden sollten. Woodward interpretierte als erster die chemische Reaktionsfähigkeit des Penicillins und dessen Struktur korrekt. In die Nachkriegszeit fielen seine Arbeiten über die Synthese von Steroiden wie Cholesterin, Cortison und Lanosterin.

Im Laufe der Jahre suchten immer mehr junge Chemiker aus aller Welt den Forscher auf, um als Mitarbeiter seines Teams ihre Ausbildung zu vertiefen. Unter ihnen befanden sich zahlreiche Schweizer, was, neben seinen freundschaftlichen Beziehungen zu Professoren unseres Landes, dazu beigetragen haben mag, dass die Schweiz für ihn später eine Art zweite Heimat geworden ist.

In den fünfziger Jahren folgten Strukturaufklärungen der wichtigen Tetracyclinantibiotika Terramycin und Aureomycin und 1954 – nicht unerwartet – die Totalsynthese des Strychnins. Bei der Lösung dieser schwierigen Aufgabe hatte sich eine Gruppe von Schweizer Mitarbeitern besonders hervorgetan. Die künstliche Herstellung des Rauwolfiaalkaloids Reserpin, dessen Struktur wenig zuvor von Schlittler aufgeklärt worden war, wurde zu einem weiteren Glanzpunkt auf dem Gebiet der Synthesen und erlangte industrielle Bedeutung.

Inzwischen hatte Woodward seine Kräfte auf ein Mammutprojekt konzentriert, an dem 17 (wovon vier Schweizer) Chemiker mit ihm zusammen arbeiteten und das 1960 erfolgreich abgeschlossen werden konnte: Die Totalsynthese des Chlorophylls. Auch der Laie begriff, dass mit der künstlichen Herstellung des Blattgrüns ein grosser Wurf gelungen war. Eine ganze Reihe weiterer Forschungsziele wurden «nebenbei» erreicht, die hier im einzelnen zu erwähnen nicht möglich ist.

Die Synthese des Vitamins B₁₂ war ein weiteres grosses Projekt, an das sich Woodward heranwagte. Die Schlacht wurde auf breiter Front aufgenommen, zog sich über mehrere Jahre hin und wurde mit der Darstellung der Cobyräure (1973) und des Cyanocobalamins (1976) in Zusammenarbeit mit der ETH-Gruppe von Prof. A. Eschenmoser gewonnen. Insgesamt hundert Wissenschaftler waren an dem Projekt beteiligt.

Wohl die aufregendste Entdeckung gelang Woodward im Zusammenhang mit den B₁₂-Studien; das verblüffende stereochemische Resultat einer Reaktion liess ihm, der stets das Unerklärliche verstehen wollte, keine Ruhe. Die sorgfältige Analyse des Befundes ergab, dass der stereochemische Verlauf konzentrierter Reaktionen kontrolliert wird durch die Symmetriehaltung der involvierten Orbitale. Zusammen mit dem Theoretiker R. Hoffmann publizierte er 1965 die erste Arbeit über dieses Thema, weitere folgten in den Jahren darauf und schliesslich 1970 der allumfassende, später in Buchform erschienene («I never wrote a book!») Artikel über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Welchen Impetus diese Arbeiten der organischen Chemie verliehen, lässt sich allein daran ermesen, dass sie zu den meist zitierten Publikationen der darauffolgenden Jahre geworden sind. Mit Hilfe der formulierten Regeln liessen sich eine Unzahl anderer unerwarteter Resultate der Vergangenheit erklären und selbstverständlich Voraussagen über solche geplanter Versuche ableiten.

Das 1963 von der damaligen Ciba in Basel eröffnete Woodward Forschungsinstitut bot jungen Forschern die Möglichkeit, unter

Woodwards Leitung auf dem Gebiet der Naturstoffsynthese tätig zu sein. Den ersten Erfolg verbuchte die Basler Gruppe zwei Jahre darauf mit dem erfolgreichen Abschluss der Totalsynthese der Cephalosporine. Die penicillinähnlichen Antibiotika haben inzwischen in der Bekämpfung bakterieller Infektionen einen Spitzenplatz errungen. Aus den weiteren Erfolgen, die die Basler Gruppe unter Woodwards Leitung erzielte, sei eine neue Totalsynthese des Gewebshormons Prostaglandin F_{2α} herausgegriffen.

Woodwards Lehrtätigkeit entfaltete sich hauptsächlich im direkten Kontakt mit seinen Studenten und Mitarbeitern in den Labors. Einmalige Erlebnisse stellten seine Seminare dar. Seine Vorträge waren gekennzeichnet durch Klarheit und Brillanz in Sprache und Darstellungsweise. An wissenschaftlichen Kongressen wurden sie meist auf den Abend anberaumt, um ihm die Möglichkeit zu geben, so lange über das Thema zu sprechen, wie es ihm beliebte. Von Ferien hielt er nichts, und sportliche Betätigung verhönte er Zeit seines Lebens. In Gesellschaft war er ein brillanter Erzähler und Unterhalter.

Aus der langen Liste der ihm zuteil gewordenen Ehrungen sei neben den über zwanzig Ernennungen zum Ehrendoktor der 1965 zugesprochene Nobelpreis genannt, den er, allein, für seine «verdienstvollen Beiträge zur Kunst der organischen Synthese» erhielt.

Ungefähr 400 Chemiker bekamen Gelegenheit, mit ihm zusammenzuarbeiten; die Mehrheit von ihnen ist weltweit an Hochschulen tätig, andere besetzen Kaderpositionen in der chemischen Industrie. Sie, die einen Freund verloren, und ihre Zeitgenossen werden sich bemühen, den hohen professionellen Standard, den dieser aussergewöhnliche Forscher gesetzt hat, beizubehalten.

Jacques Gosteli

Veranstaltungen

Université de Genève

Centenaire de l'Ecole de Chimie

Du 24 septembre au 5 octobre 1979, la Faculté des Sciences célébrera le Centenaire de l'Ecole de chimie de l'Université de Genève. Le programme mis au point par la Section de chimie, comprend notamment les manifestations suivantes:

- une exposition rétrospective dans le bâtiment de Sciences II
- deux journées «portes ouvertes», les 28 et 29 septembre
- du 25 au 27 septembre, le 10^e Congrès des chimistes théoriciens d'expression latine aura lieu à Genève dans le cadre des cérémonies du Centenaire
- le vendredi 5 octobre sera consacré à un cycle de conférences publiques, dont un exposé historique par le Professeur honoraire Emile Cherbuliez.

Une brochure commémorative d'une centaine de pages sera publiée au début de septembre.

Symposium

Vendredi 5 octobre, Auditoire A 350

Sciences II, quai Ernest-Ansermet 30, Genève

- | | |
|-------|---|
| 09.00 | Ouverture du Symposium
Professeur <i>Paul Müller</i> , Président de la Section de Chimie, Université de Genève |
| 09.15 | Some Aspects of Organic Photoelectron Spectroscopy
<i>M. Edgar Heilbronner</i> , Professeur à l'Université de Bâle |
| 10.15 | Pause café |
| 10.45 | Some Complex Ions and their Biological Functions
<i>M. R.J.P. Williams</i> , Professeur à l'Université d'Oxford |
| 14.15 | Etude stéréochimique des Réactions Catalysées par le Coenzyme B ₁₂
<i>M. Duilio Arigoni</i> , Professeur à l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich |
| 15.15 | Pause café |

- 15.45 Allocution par M. le Conseiller d'Etat *André Chavanne*,
Président du Département de l'Instruction Publique
- 16.15 L'Histoire de la Chimie à l'Université de Genève
M. Emile Cherbuliez, Professeur honoraire de l'Univer-
sité de Genève
- 17.15 Allocution par M. *Roger Lacroix*, Vice-Recteur de
l'Université
- 17.30 Fin du symposium

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Herbstversammlung 19./20. Oktober 1979, Bern
Chemische Institute der Universität, Freie Strasse 3.

Beginn: 19. Oktober, 13.40.

Schluss: 20. Oktober, mittags.

Geschäftlicher Teil: 20. Oktober, 8.30.

Für den wissenschaftlichen Teil sind 2 Vorträge (*J.P. Maier*,
Basel, und *C.W. Schläpfer*, Fribourg) sowie 88 Mitteilungen an-
gemeldet.

Buchbesprechungen

Laborbücher Chemie

Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie. Von *Veronika Meyer*. X + 198 Seiten, 139 Abb. und 26 Tabellen. Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a.M./Salzburg. Verlag Moritz Diesterweg/Otto Salle Frankfurt a.M./Salzburg. Spiralheftung Fr. 39.-. Die Hochleistungs- oder Hochdruck-Flüssigchromatographie (HPLC) hat in den letzten Jahren eine fast explosionsartige Entwicklung erlebt und diese elegante Analysenmethode wird auch in Zukunft ihre Bedeutung haben. Es ist deshalb ausserordentlich zu begrüßen, dass mit dem vorliegenden Laborbuch ein übersichtliches, klares und umfassendes Werk geschaffen wurde, welches alle wesentlichen Aspekte der HPLC abdeckt. Das Buch ist in erster Linie für den Praktiker geschrieben, die Theorie ist darin nur soweit behandelt, als sie für das Verständnis der Methode einerseits und für das Experiment (Optimierung von Trennungen, Testen der Qualität von HPLC-Säulen) nötig sind. Das Werk ist klar gegliedert und behandelt in den einzelnen Kapiteln sowohl apparative Aspekte (Pumpen, Detektoren, Säulen, stationäre Phasen) als auch die einzelnen chromatographischen Verfahren (Adsorptions-, Reversed-phase, Flüssig-flüssig-, Ionen-austausch-, Ionenpaar-, Gel- und Affinitätschromatographie, sowie Chromatographie an chemisch gebundenen Phasen). Besonders wertvoll sind die zahlreichen praktischen Hinweise (Wahl der Methode, Möglichkeiten zur Lösung des Elutionsproblems), die Übersicht über die erhältlichen Füllmaterialien für HPLC (mit Kenndaten und Lieferant) und die Übungsaufgaben. Dieses Laborbuch von einer Praktikerin für die Praxis geschrieben, kann jedem, der sich experimentell mit HPLC beschäftigt, sehr empfohlen werden.

H. Pfander

Chemistry of Winemaking

Advances in Chemistry Series, 137. *A. Dismoor Webb*. American Chemical Society, Washington, third edition 1978, VIII + 311 pages. Hardback \$ 22.50, paperback \$ 8.50.

Es spricht für den Informationsgehalt eines Symposiumsberichtes, wenn er innerhalb vier Jahren eine dritte Auflage erreicht. Das Symposium, dessen 13 Vorträge im Bericht zusammengefasst sind, fand 1973 in Texas statt. Die Autoren rekrutieren sich zum grösseren Teil aus der Abteilung für Rebbau und Önologie der Universität von Kalifornien, dessen Vorsteher zugleich Herausgeber des Berichtes ist. Aus Frankreich stammt ein ausführlicher

Beitrag von *P. Ribéreau-Gayon* über die Chemie der roten Wein-farbstoffe, während *F. Drawert* aus Weihenstephan (BRD) die Herstellung von Wein als biotechnologische Sequenz darstellt. Die übrigen Beiträge befassen sich nicht nur mit der allgemeinen chemischen Zusammensetzung des Traubensaftes, sondern auch eingehend mit der Bedeutung der phenolischen Substanzen (Gerbstoffe und Flavonoide) für die Qualität und Stabilität der Weine. In einem interessanten Beitrag wird der Einfluss der-jenigen Stoffe auf die sensorischen Eigenschaften eines Weines beschrieben, die bei dessen Lagerung in Eichenfässern aus dem Eichenholz herausgelöst werden. Dabei wird dargelegt, dass es dieser Einfluss war, der die Grösse der «barriques» (Bordeaux) und der «pièces» (Bourgogne) mit rund 200 Liter Inhalt be-stimmt hat. Zwei Autoren befassen sich ausführlich mit der Bio-chemie des Apfelsäureabbaus. Etwas knapp ausgefallen ist der Beitrag über die Weinanalytik. Dafür gibt der Herausgeber selbst ausführliche Ratschläge für denjenigen, der seinen Wein zu Hause zubereiten will.

Insgesamt bietet das Buch nicht nur dem Önologen, sondern auch dem interessierten Lebensmittelchemiker wertvolle und kompetente Informationen. Dank der zahlreichen Literaturhin-weise wird zudem der Zugang zu der zentralen Fachliteratur ermöglicht.

E. Baumgartner

Science of Materials

By *Witold Brostow*. XIV, 436 pages, 1979. John Wiley + Sons. New York/Chichester/Brisbane/Toronto. Price £ 20.-.

Eine ungewöhnliche und eigenwillige Darstellung der Grundla-gen der Materialwissenschaften, gestaltet durch einen polnischen Autor, welcher nach einem Studienabschluss in theoretischer Physik und einem Doktorat in Chemie in Warschau, als Stipen-diat und Gastprofessor in der DDR, in England, USA, Frank-reich und Mexiko wirkte und heute in Orange, California an der World Open University Materialwissenschaften lehrt.

Sein Buch soll gemäss Vorwort als erweiterte Einführungsvor-le-sung für Ingenieurstudenten aber auch als Weiterbildungskurs für praktisch tätige Ingenieure und Forscher verstanden werden. Es wird der Versuch unternommen, sämtliche Stoffklassen und deren wichtigste Eigenschaften zu besprechen, wobei Hinweise auf praktische Anwendungen ein wesentliches Anliegen darstel-len. Nach Überzeugung des Verfassers verlangt die heutige Über-schneidung von ökonomischen, technologischen und wissen-schaftlichen Faktoren eine neue adäquate Behandlungsweise des Stoffs.

Die Lektüre ist faszinierend, insbesondere wenn man versucht zu prüfen, wie weit es der Autor fertig bringt, sein gewaltiges Informationsprogramm auf knappe 400 Seiten zu kompri-mieren.

Man darf nicht behaupten, dass dies Brostow überall gut gelun-gen sei. Er will offensichtlich zuviel auf einmal.

Sein auf das äusserste gestraffter Text gleicht auf weite Strecken den Untertiteln einer Tonbildschau (Kapitel 8 Metals and Alloys).

Andere Abschnitte beschränken sich auf allgemeine Andeutun-gen, mit welchen der anvisierte Leserkreis kaum etwas anfangen kann (Abschnitt 11.8 Amorphous Solids). Nachteilig erscheint auch, dass auf eine Liste geeigneter weiterführender Literatur nach jedem Kapitel bewusst verzichtet wird, was bei der Knapp-heit der Darstellung für den Lernenden eine Notwendigkeit wäre. Wer eine Darstellung der Materialwissenschaft sucht, die neben komprimiertem Tatsachenmaterial eine sachgebietsverbindende Übersicht bringt, dem wird das geistreiche Buch von Brostow eine anregende Lektüre bieten. Nützlich dürfte es vor allem für diejenigen sein, die sich ebenfalls der Aufgabe gegenüber sehen, aus dem fast unübersehbaren theoretischen und technologischen Material den geeigneten Unterrichtsstoff auszuwählen und diesen zu einem logischen Ganzen zusammenzufügen.

Franz Aebi

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Praktische Anwendung der Entkeimungsfiltration *

Es werden heute bereits 18,8 % aller Arzneimittel steril- oder aseptisch hergestellt. Wo bei hier einerseits die Produkte im Endbehälter sterilisiert werden können oder andererseits bei Hitzelabilen Produkten aseptische Bedingungen in der Produktion und Abfüllung geschaffen werden müssen, da Naturprodukte wie Antibiotika Insulin etc. durch eine starke Hitzewirkung beschädigt würden. Bei Dermatika entfallen bereits 50 % auf die aseptische Herstellung und Abfüllung.

Es wird bei solchen Zahlen immer wichtiger die Produktionsmittel auf eine sterile und aseptische Fabrikation einzustellen und bei der Wahl der Produktionsmaschinen darauf zu achten, dass diese diesen Ansprüchen gerecht werden können. Folgende Punkte sind in dieser Beziehung sehr wichtig:

Welche Art von Dichtungen weisen die Produktionsmaschinen auf? Da wir mit hochtourigem Homogenisator arbeiten und auch die Behälter unter Vakuum setzen, ist eine grosse Gefahr gegeben, dass Schmutz und Bakterien vom Antrieb her in den Produktionsraum gezogen werden. Es bietet hier die doppelwirkende Gleitringdichtung in welcher, mit Sperrdruck, eine Sterilisationsflüssigkeit zirkuliert und immer die Partie zwischen den beiden Dichtungen sterilisiert und reinigt, die grösste Sicherheit. Diese Dichtungssysteme sind bei der Multi-Homo Vakuum-, Misch- und Homogenisiermaschinen und bei den Brogli-Kompakt-Cremes-Automaten eingebaut.

Auch ist es wichtig, dass keinerlei Dichtungen und Lagerungen im Produktionsbereich sind. Der Aggressivität und Abrasivität der Rohstoffe ist auf die Dauer keine Dichtung gewachsen und diese Effekte werden noch verstärkt, da die Rohstoffe in erhitztem Zustand während langer Zeit im Dichtungsbereich sind. Es ist darum unumgänglich, dass gewisse Fremdstoffe von den Dichtungen in die Produktion gelangen und somit das Produkt kontaminieren können. Ein weiterer wichtiger Punkt ist auch die Entkeimung der Rohstoffe. Es haben Untersuchungen von Wissenschaftler gezeigt, dass sich die Filtration zur Entkeimung eignet. Die Hauptprobleme liegen bei dieser Methode darin, dass die Filter einerseits sehr schnell blockieren und andererseits durch die Manipulationen bei der Sterilisation der Filter beschädigt werden können. Ein Hersteller von Maschinen für die

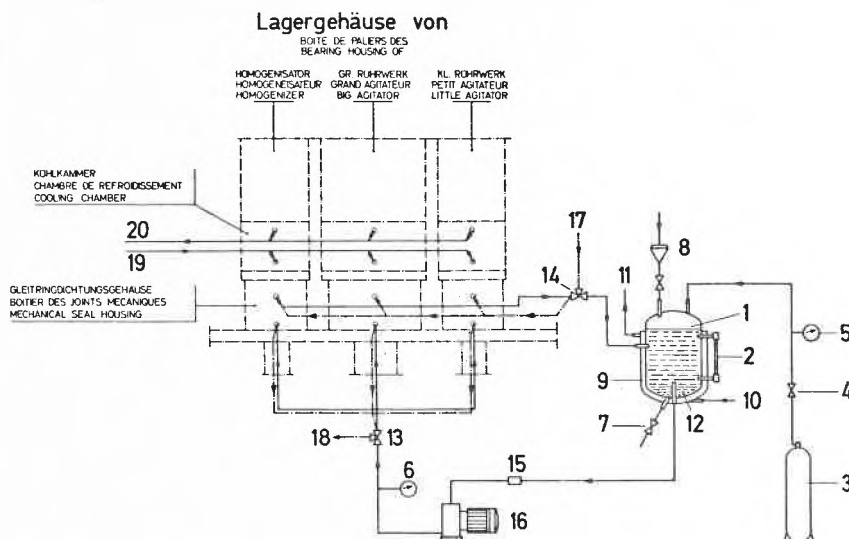


Abb. 1: Sperrdruck und Sterilisationsanlage für doppelwirkende Gleitringdichtungen zum Multi-Homo

- 1 Vorratsbehälter
- 2 Flüssigkeitsanzeiger
- 3 Stickstoffflasche
- 4 Reduzier- resp. Sperrventil
- 5 Kontrollmanometer
- 6 Thermometer
- 7 Ablassventil
- 8 Nachfüllvorrichtung für Sperrmedien
- 9 Kühlmantel
- 10 Kühlwassereinfluss

- 11 Kühlwasserauslass
- 12 Sumpfszone
- 13 Kühlwassereinfluss
- 14 Kühlwasserauslass
- 15 Filter
- 16 Pumpe
- 17 Dampfeinfluss
- 18 Dampfauslass
- 19 Kühlwassereinfluss
- 20 Kühlwasserauslass

pharmazeutische Industrie ist nun diesen Problemen wie folgt begegnet:

Eine komplette Filtereinheit wurde entwickelt. Diese besteht sowohl aus den nötigen Filtern, dem Heizsystem, den Pumpen sowie einem Reinigungs- und Sterilisationssystem für die Filtereinsätze.

Den schnellen Sättigungsgrade der Filter wurde begegnet, indem in drei Stufen filtriert wird. Die geschmolzenen Rohstoffe werden erst über ein unbeheiztes, rostfreies Grobfilter geleitet. Hier können eventuelle Schmutzteile aus der Verpackung oder andere grobe Feststoffe zurückgehalten werden. Diese Filtereinsätze sind einfach zu entfernen und können problemlos gespült werden. Auch lassen sich die Filter nahezu unbegrenzt regenerieren, da sie komplett in rostfreiem Stahl angefertigt sind.

Nach dieser Station wird das Filtrat in die eigentliche Filtereinheit geleitet. Diese ist komplett beheizt, was eine gleichbleibende Temperatur der Rohstoffe garantiert und somit ebenfalls einer schnellen Verstopfung der Filter entgegenwirkt. Die Rohstoffe werden nun über das eigentliche Vorfilter geleitet. Dieses Filter ist ebenfalls in rostfreiem Stahl angefertigt und kann nahezu unbegrenzt regeneriert werden. Die Einheiten werden je nach Leistungsbedarf mit

mehreren solcher Filter ausgerüstet. Die Filterfläche kann somit je nach Wunsch vergrößert werden. Bei dieser Station erhält man bereits eine Reinheit von $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ sowohl bei wässrigen- als auch bei Fettphasen. Diese Filterkammern sind mit einer optischen Druckanzeige ausgerüstet, so dass die Sättigung des Filters durch einen Druckanstieg in der Filterkammer sofort festgestellt werden kann. Auch ist das Gerät so konzipiert, dass die Filter einfach herausgenommen und optisch kontrolliert werden können.



Abb. 2

Erst jetzt wird die eigentliche Sterilfiltration vorgenommen. Das Filtrat ist bereits sehr

* Simone D. Hiltbrunner, Im Oberen Letten, Herrenburg, CH-4202 Duggingen.

sauber und rein und erhöht somit die Kapazität des eigentlichen Sterilfilters. Auch diese Filtereinheiten sind wieder beheizt. Es kann hier mit mehreren Filtereinsätzen gearbeitet werden um die Filterfläche und somit die Kapazität zu erhöhen. Eine gleichbleibende Temperatur ist hier für die Lebensdauer der Filtereinsätze sehr wichtig. Es können nun Reinheiten der Wasserphase von $2 \cdot 10^{-7}$ m und der Fettphase von $4,5 \cdot 10^{-7}$ m erreicht werden, was den internationalen Bestimmungen entspricht. Die Sterilfilter sind in der Einheit mit sogenannten Stützrohren gesichert und ein Auseinanderplatzen wird somit weitgehend verhindert.

Das Filtrat verlässt die Einheit und kann mittels einer direkt mit der Produktionsmaschine verbundenen, vorsterilisierten Leitung direkt in die Turbine des Multi-Homo eingezogen werden.

Es kann sowohl einstellig als auch zweistellig ausgerüstet werden. Bei einer zweistelligen Einheit kann die Wasser- und die Fettphase parallel in einer jeweils komplett abgetrennten Kammer filtriert werden. Es ist somit ein Minimum an Zeit für die Vorbereitung der Salbengrundlagen nötig.

Die Geräte sind mobil und können somit von einer zur anderen Produktionseinheit einfach verfahren und sehr vielseitig eingesetzt werden.

Ein sehr wichtiger Bestandteil dieser Einrichtung ist ebenfalls die eingebaute Reinigungs- und Sterilisationsmöglichkeit der Filtereinsätze. Das Brogli-Reinfilter ist mit einer internen Heizung ausgerüstet. Diese erlaubt mittels Ölbad das ganze System zusammen mit den Filtereinsätzen zu sterilisieren. Das Gerät wird erhitzt und bleibt je nach Vorschriften ca. 1 Stunde auf der gewünschten Temperatur von z.B. 140°C . Anschliessend wird der Thermostat auf die gewünschte Filtertemperatur eingestellt z.B. 75 oder 80°C und die ganze Einheit wird automatisch auf diese Temperatur heruntergekühlt. Ein Signal zeigt die Bereitschaft der Filtereinheit an. Es kann nun mit dem Filtrieren begonnen werden. Mit dieser Methode wird verhindert, dass man un-

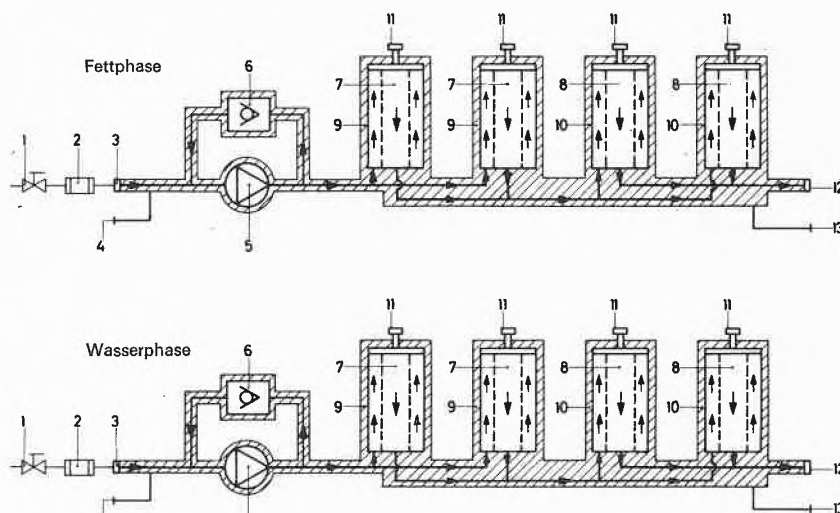


Abb. 3: Schema zu Sterilfiltrationsgerät 1000

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| 1 Hahn von Schmelzbehälter | 8 Sterilfilter |
| 2 Grobfilter | 9 Vorfiltergehäuse |
| 3 Kupplung Zuleitung | 10 Sterilfiltergehäuse |
| 4 Dampfeintritt | 11 Entlüftungsschrauben |
| 5 Produktpumpe beheizt | 12 Entnahmeleitung |
| 6 Überströmventil | 13 Kondensataustritt |
| 7 Vorfilter | |

nötigerweise in Berührung mit den Filtereinsätzen kommt und die Lebensdauer der Filter wird somit erhöht, da eine mechanische Beschädigung weitgehend verhindert wird. Auch ist das Problem des Einbaues von bereits im Autoklaven sterilisierten Filtereinsätzen somit umgangen. Die Einheit ist von Dampf komplett unabhängig und ist somit sehr mobil und einfach zu handhaben.

Das Gerät ist in rostfreiem Stahl angefertigt und mit einer rostfreien Schutzhaube versehen. Es kann also auch äusserlich einfach sauber gehalten werden. Intern ist das Gerät so aufgebaut, dass keine toten Ecken entstehen können und es ist somit möglich nach der Verwendung das Brogli-Reinfilter durch Durchpumpen von Heisswasser mit Reinigungsmittel zu waschen und anschliessend mit kaltem Wasser zu spülen und eventuell mit destilliertem Wasser auch

zu behandeln. Für diesen Vorgang muss das Filter nicht demontiert werden. Auch ist die Einheit so konstruiert, dass es möglich ist, das Filter durch Verdampfen von Bi-Destillat im Innenraum steril zu machen.

Nach der Entkeimungsfiltration der Rohstoffe ist es natürlich sehr wichtig, dass auch in der Produktionseinheit die Bedingungen geschaffen werden, welche es erlauben, das Produkt keimarm und steril herzustellen. Eine Produktionsmaschine zu sterilisieren genügt nicht, sie muss so konstruiert sein, dass sie auch während der ganzen Verarbeitungszeit steril bleibt. Es ist deshalb sehr wichtig eine Firma mit der Lieferung solchen Anlagen zu betrauen, welche in diesem Gebiete spezialisiert ist und auch auf eine langjährige Erfahrung zurückgreifen kann. Einrichtungen, welche heute angeschafft werden, sollten den Bedürfnissen von morgen auch noch gerecht werden.

Leserdienst 21

Laboratoriums- und Apparatetechnik

Emissionsspektrometer mit Gleichstromargonplasma (DCP)

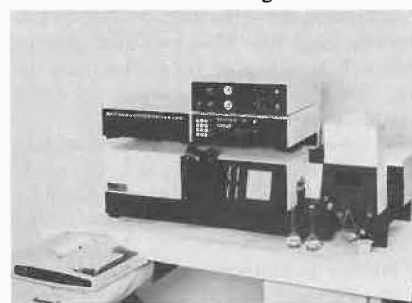
Das Gerät von Spectrametrics (SMI), führender amerikanischer Hersteller von Plasmaspektrometern, ist für die quantitative und automatische Bestimmung fast aller Elemente, Metalle, Nichtmetalle und refraktären Elementen in flüssiger Form geeignet. Die Nachweisgrenze von einigen Parts per billion für viele Elemente und der hohe dynamische Bereich von 10^5 erlauben seinen Einsatz in allen Anwendungsbereichen der Elementanalyse, wie zum Beispiel Wasser-, Öl-, Stahl-, Zement-, Glasanalyse

oder verschiedenartiger (Spuren-) Analysen in Chemie, Biologie, Geologie, Agrikultur oder Medizin.

SMI bietet zwei Versionen des Basisgerätes an: Spectraspan IV, ein sequentielles Gerät, und Spectraspan III, ein Multikanalgerät, das sich im Baukastenprinzip bis auf 20 Elemente erweitern lässt, die simultan gemessen werden können.

Zur Analyse wird die Probe vom Zerstäuber im Argonstrom in die Nähe des Zentrums eines Gleichstromplasmas herangeführt, dessen hohe Temperatur (6000°K) eine starke Emission der Elemente, jedoch nicht die Hintergrundstrahlung des Plasmas

selbst liefert. Das Plasma hat die Form eines umgekehrten Y und wird durch drei Elektroden in drei weiteren Argonströmen auf-



ACRODISC –
ein Gelman Produkt



Klar- und Steril-
filtration



sterilisiert
thermolabile
Substanz für
Tierversuche



Direktinjektionen
in Infusionen



Rückhalt von
Partikeln aus
Vials und
Ampullen

Beatmungsfilter
für Gefässe

ACRODISC® die Nr. 1 der Einwegfilter

professionell · rationell
sicher · preiswert

Wir liefern Beweise!

19 potentielle Problemlösungen
10 entscheidende Vorteile

Literatur und 1 Gratismuster
warten auf Sie!

SKAN

Reinheitstechnologie

SKAN AG
Postfach 4009 Basel
Tel. 061 38 89 86

gespannt und zeichnet sich gegenüber seinem Vorläufer mit zwei Elektroden durch höhere zeitliche und elektrische Stabilität aus. Es ergeben sich Empfindlichkeiten, die für die meisten Elemente höher liegen als mit Atomabsorptionsmethoden.

Das Spektrometer bietet durch eine einzigartige Kombination von Prisma und in hoher Ordnung arbeitendem Echelle-Gitter einen konstanten Durchlass von 180 bis 800 nm mit einer Auflösung bis 0,0015 nm (5- bis 10mal mehr als vergleichbare Instrumente). Das Spektrum ergibt sich ferner in einer zweidimensionalen Anordnung, aus der mit einem fotografischen Zusatz schnell eine qualitative (spektrografische) Analyse gemacht werden kann.

Im fotoelektrischen Betrieb arbeiten Spectraspan III und Spectraspan IV vollautomatisch. Mit der Eichung können bis 20 Elemente mit hoher Genauigkeit in weniger als 2 min durchgeführt werden. Es genügt, die Werte der Standardlösungen einmal einzugeben. Nach Knopfdruck auf Standard, Probe, Messzeit und Zahl der Wiederholungen führt der Mikroprozessor alle Berechnungen einschliesslich der Korrektur des Untergrundes aus und druckt die Konzentrationen der Elemente und deren Standardabweichungen aus.

Leserdienst 29

Neue Multifix-Zahnradpumpe aus Edelstahl

Das in Fachkreisen geschätzte und seit Jahrzehnten bewährte Multifix-Spezialanbaugeräteprogramm bietet neu Zahnradpumpen aus Edelstahl der Werkstoffgruppe 4401 an. Diese Pumpen eignen sich zum Fördern nichtschmierender Flüssigkeiten und aggressiver Medien, z.B. Chlorwasserstoff, verdünnte Schwefelsäure, Bromsäure, Phosphorsäure. Sie werden in zwei Grössen hergestellt: bis max. 120 l/h und bis max. 600 l/h. Der Betriebsdruck liegt zwischen 6 bis 8 bar und der Temperaturbereich zwischen -25°C bis +180°C.



Der Antrieb erfolgt über die bewährten, stufenlos regelbaren Multifix-Motoren, auf welche zusätzlich Reduktionsgetriebe montiert werden können. Durch diese Kombination kann das Fördervolumen bis auf 2 ml/min reduziert werden.

Diese Pumpen werden zum Fördern und Dosieren eingesetzt, sie sind selbstansaugend und reversierbar und haben deshalb einen extensiven Einsatzbereich: Laboratorien aller Art, chemische Industrie, pharmazeutische Industrie, Lebensmittel- und Genussmittelindustrie, Fototechnik.

Leserdienst 30

IG'S vorgepackte Trennsäulen und Medien für die Hochleistungs- flüssigkeitschromatographie (HPLC) von Whatman

Die Füllung von vorgepackten Trennsäulen erfolgt unter Anwendung eines gesetzlich geschützten Aufschlammverfahrens und jede Säule wird einer Prüfanalyse unterzogen, deren Ergebnis der Säule beiliegt.

Das Whatman-Sortiment von HPLC-Medien enthält eine umfangreiche Auswahl von Mikropartikel-Packmaterialien. Sie sind für höchste Leistung und hervorragende Beständigkeit bei hohen Drücken und Temperaturen ausgelegt und eignen sich zur Verwendung mit Lösungsmitteln unterschiedlichster Polarität und Pufferstärke.

Partisil® – es handelt sich um ein Silikagel in Mikropartikelform mit überlegenen Trenneigenschaften. Partisil® gibt es für 90% aller HPLC-Trennaufgaben (Partisil® 5, Partisil® 10, Partisil® 20).

Die neue Generation von Packmaterial mit fest aufgebrachter Trennphase erlaubt die Kombination von Verteilungs- und Ionenaustauschverfahren mit HPLC. (Partisil® 10 ODS, – 10 PAC, – 10 SAX, – 10 SCX). Und für noch bessere Auftrennung das Partisil® ODS-2. In diesem Produkt wird die Polarität des Silikagels durch Oktadecylsilan-Gruppen umgekehrt. Es ermöglicht die Trennung fast aller unpolarer und einer Reihe von polaren Verbindungen. Falls Sie mehr wissen wollen, verlangen Sie den Whatman-HPLC-Katalog mit

Leserdienst 31

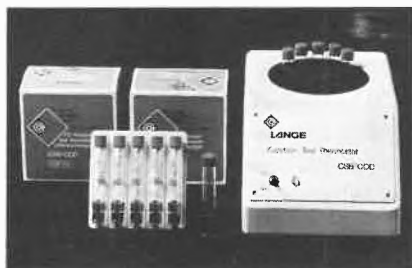
Küvetten-Test-System CSB/COD

In der Wasser- und Abwasseranalytik bekommt der Summenparameter CSB/COD wieder steigende Bedeutung. Die konventionelle CSB-Bestimmung wurde wegen ihres hohen materiellen, personellen und finanziellen Aufwandes wenig eingesetzt.

Dr. Lange AG hat mit dem Küvetten-Test-System CSB/COD eine Methode ausgearbeitet, die sehr einfach in der Durchführung ist, andererseits aber vergleichbare Ergebnisse zu den bereits vorhandenen Methoden liefert. Sie entspricht der ISO-Methode (International Organization for Standardization).

Das neue Küvetten-Test-System von Dr. Lange AG ist eine CSB-Bestimmung nach dem Dichromatverfahren unter Anwendung von Silbersulfat als Katalysator und Hg-Sulfat für die Beseitigung der Chlorid-

störung. Die zur Bestimmung erforderlichen Reagenzien sind bereits in einer Einküvette fertig abgefüllt. Somit entfällt das zeitraubende Ansetzen der Reagenztlösungen und das Überprüfen der Lösungen.

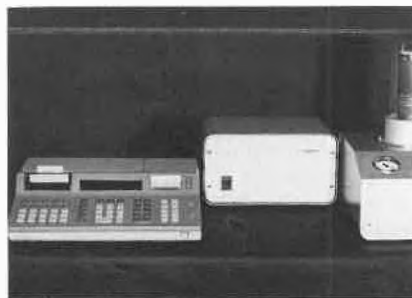


Es wird lediglich die Wasserprobe zugegeben und die Küvette in den CSB-Thermostaten gestellt. Anschliessend erfolgt die Auswertung photometrisch im Digital-Photometer LP 1 W. Die CSB-Konzentration kann direkt abgelesen werden. Eine Umrechnung ist nicht notwendig. In dem Bereich von 15 mg CSB/l bis 180 mg CSB/l wird bei 435 nm die Gelbfärbung der Chrom IV-Ionen und im Bereich von 100 mg CSB/l bis 1000 mg CSB/l bei 620 nm die Grünfärbung der Chrom III-Ionen gemessen. Die Küvetten-Test-Methode für die CSB-Bestimmung wurde in vielen Messreihen auf Reproduzierbarkeit und Richtigkeit mit Standardlösungen, wie auch realen Abwasserproben überprüft. Ein eingehender Untersuchungsbericht steht darüber zur Verfügung.

Leserdienst 32

Automatische Datenverarbeitung TA 500 DV

Für routinemässige quantitative Auswertungen von DSC-Diagrammen wurde ein automatisches Datenverarbeitungssystem für das Thermoanalysensystem TA 500 entwickelt. Das System besteht aus zwei Analog-Digital-Wandlern, dem Zeitgeber und der Einheit zur Schreiberansteuerung, so dass die normierte Kurve mit dem XY-Schreiber des Gerätes TA 500S direkt aus-



geschrieben werden kann. Die Normschnittstelle +5V, BCD, parallel, erlaubt den Anschluss geeigneter Tischrechner oder Grossrechner. Zur automatischen Auswertung der DSC-Kurven stehen Programme für den Tischrechner HP 9815 zur Verfü-

gung, mit denen folgende Rechenoperationen durchgeführt werden können:

- Kurvennormierung und Kalibrierung neuer Zellen
- Berechnung der spezifischen Wärme c_p
- Berechnung von Umwandlungswärmen ΔH
- Reinheitsbestimmung
- Bestimmung der Glastemperatur

Je nach Wunsch können diese Rechenoperationen automatisch oder bei wenig übersichtlichen Kurven oder Doppelpeaks nach Vorgabe des Anwenders vorgenommen werden.

Leserdienst 33

ACHEMA-Neuheiten von Wild

Heerbrugg:

Neue Mikroskope, Kamera-Aufsätze und Photoautomat

Anlässlich der ACHEMA 79 stellte Wild Heerbrugg ein neues Hochleistungs-Stereomikroskop, ein Durchlichtstativ, drei Kameraaufsätze sowie einen Photoautomaten für die Mikro- und Makrophotographie vor. Im einzelnen handelt es sich um folgende Geräte:

Wild M5 APO: ein Stereomikroskop mit höchster Bildqualität erfüllt alle Anforderungen an Schärfe, Kontrast, Auflösung und Farbtreue. Der neu berechnete und unter Verwendung von Spezialgläsern nach modernster Technik gefertigte Apochromat garantiert völlige Korrektur des chromatischen Restfehlers. Das Hochleistungsgerät für Naturwissenschaft und Technik kann durch das reichhaltige Zubehörorprogramm jeder spezifischen Aufgabe angepasst werden.



Wild EB: ein Durchlichtstativ, das im Baukastenprinzip allen Stereomikroskopen und Makroskopen angepasst werden kann. Neuartige, rechteckige Durchlichtbasis für Betrachtung und Photographie im Hellfeld und bei Polarisation. Die 6V/20W-Halogenbeleuchtung gewährleistet homogene Ausleuchtung des Gesichtsfeldes. Eingebauter Regeltransformer für stufenlose Einstellung. Das neuartige Kollektorsystem mit Wechseloptik sorgt für optimale Lichtführung. Kabelfreier Lampeneinschub, einfache Zentriervorrichtung, ausschwenkbare Mattscheibe und Filtereinlage für Mikro- und Makrophotographie sind weitere Merkmale.

Wild MPS 45: der neue Photoautomat für Mikro-/Makrophotographie ermittelt unter Berücksichtigung aller bestimmenden Faktoren die Lichtintensität und steuert die Belichtung elektronisch. Verschlusszeitbereich 1/100 s bis 30 min. Belichtungs-extreme werden durch Warnleuchte angezeigt. Individuelle Belichtungsbeeinflussung ist möglich. Nachführsystem ermöglicht Ablesen der Belichtungszeit auf Skala. Einstellung von Festzeit möglich. Mit Kamerakörper Wild MPS 51 für mittenbetonte Integralmessung und mit Wild MPS 51S für Spotmessung. Beide mit elektronischem Verschluss und Motoradapter für automatischen Transport und Kleinbildfilmen.



Schärfe- und Ausschnittbestimmung über Einstellfernrohr bzw. mit speziellem Bildfeldokular im Binokulartubus. Passt zu sämtlichen Mikroskopen und Stereomikroskopen von Wild Heerbrugg und Ernst Leitz Wetzlar GmbH sowie zu zahlreichen Instrumenten anderer Hersteller.

Drei Kameraaufsätze von Wild werden den Erfordernissen der modernen Grossformat-Aufnahme in der Mikro-/Makrophotographie gerecht. Kamera-Aufsatz 1x für Planfilme 4" x 5" und 9 cm x 12 cm sowie für Polaroid-Packfilme 3 1/4" x 4 1/4" und -Planfilme 4" x 5". Kamera-Aufsatz 0,8x für Plan- und Rollfilme 6 cm x 9 cm sowie für die Formate 4 1/2 cm x 6 cm und 6 cm x 6 cm. Kamera-Aufsatz 0,8x Polaroid für Polaroid-Packfilme 3 1/4" x 4 1/4".

Leserdienst 34

Erstes Microcomputer Center in Zürich

Am 3. September eröffnet die Firma Logon AG in Zusammenarbeit mit dem amerikanischen Hersteller des TRS-80 Microcomputer, der Tandy Corp. AG beim Neumarkt Zürich-Altstetten das erste Microcomputer Center.

Dem Computerinteressierten mit Mini-budget wird hier die Gelegenheit geboten, unverbindlich die bekanntesten Microcomputer-Marken selber auszuprobieren und dabei die heute nun für jedermann erschwingliche Computerwelt zu entdecken und deren grossen Nutzen für Kleinunternehmen wie für Privatpersonen festzustellen. Zu diesem Zweck werden verschiedene Zusammenstellungen demonstriert wie z.B. Schreibautomat, Finanz- und Lagerbuchhaltung, Adresskartei mit automatischem Etikettendruck, Hotelorganisation aber

auch weniger «nützliche» Anwendungen wie Schachspiel oder Musikkomponieren. Vom fertigen Computerprogramm zur Fachliteratur über diverse Peripheriegeräte wird rund um den Micro- und Hobby-computer alles unter einem Dach angeboten. Spezielle Betonung aber findet hier die Beratung und der oft vernachlässigte Nachverkaufsservice, der gerade bei Kleinstcomputern besonders wichtig ist, da diese Geräte meistens von Laien gekauft werden. Fertige Computeranlagen zum Preis eines Farbfernsehers (!) eröffnen für den Kleinbetrieb als auch für phantasiebegabte Privatpersonen ungeahnte Anwendungsmöglichkeiten.

Leserdienst 40

Thermische Abwasserreinigung hochbelasteter Industrie-Abwässer

Unter dem Begriff «Abwasser-Reinigung» versteht man zunächst die Klärung von Abwässern aus dem Bereich Haushaltung und Industrie auf biologischer Basis.

Dieses Verfahren kann jedoch bei biologisch nicht abbaubaren Industrieabwässern, wie sie z.B. bei der Herstellung von Waschmitteln, Pflanzenschutzmitteln, etc. auftreten, nicht angewendet werden.

Das wirksamste Verfahren zur Reinigung dieser Abwässer ist die sogenannte «Abwasserverbrennung», also ein thermisches Verfahren. Effektiv verbrannt wird dabei natürlich nicht Wasser, sondern die darin enthaltenen Rückstände. Voraussetzung ist allerdings, dass diese Verunreinigungen brennbar sind. Dies trifft für den grössten Teil der die Gewässer gefährdenden Substanzen zu.

Im Gegensatz zur Verbrennung von Feststoffen, analog dem Vorgang in Müllverbrennungsanlagen, muss das im Abfall enthaltene Wasser für die Verbrennung auf 100°C erwärmt, verdampft und auf Verbrennungstemperatur gebracht werden. Dies geschieht durch Einspritzen in eine heisse Flamme, die in einem Ofen brennt. Der Energieaufwand für diesen Vorgang wäre hoch, würde man nicht dafür sorgen, dass im flüssigen Medium bei der Verbrennung möglichst wenig Wasser vorhanden ist, was durch die Voreindampfung erzielt wird. Was zurückbleibt, nennt man Konzentrat, das nur noch einen Bruchteil der Abwassermenge ausmacht.

So spart man Energie für die Verbrennung. Ausserdem wird erreicht, dass die bei der Verbrennung der Verunreinigungen entstehende Wärme im Verhältnis zur verbleibenden Konzentratmenge viel grösser wird, als wenn man die gesamte Abwassermenge verbrennen würde. Im günstigsten Fall benötigt man für die Verbrennung des Konzentrates überhaupt keine zusätzliche Energie; es brennt von selbst.

Die Verdampfung braucht selbstverständlich Energie. Beim Bertrams-Ciba-Geigy-Verfahren wird jedoch dafür die Wärme verwendet, die bei der Konzentratverbren-

nung entsteht. Man spricht von *interner Wärmenutzung*.

Neben dem Konzentrat entstehen bei der Eindampfung Dämpfe, die auch organische Verunreinigungen, wie z.B. Lösungsmittel, enthalten. Diese können nicht einfach abgelassen, sondern müssen auch behandelt werden.

Dafür entwickelte Bertrams das eigene Verfahren der *Brüdenoxidation*. Wie die Verbrennung, handelt es sich auch hier um eine thermische Oxidation, jedoch ohne Flamme. Das Besondere liegt darin, dass dafür praktisch keine zusätzliche Energie erforderlich ist. Die notwendige Wärme entsteht durch die Oxidation der vorerwähnten organischen Verunreinigungen!

Die Probleme und Aufgabenstellungen eines solchen Verfahrens sind vielfältig. Sie erfordern nicht nur technisches und physikalisches know-how, sondern auch Wissen über komplexe chemische Vorgänge. Deshalb war das Projekt eine ideale Voraussetzung für eine Zusammenarbeit mit der Ciba-Geigy.

Um so mehr als Ciba-Geigy in ihren Werken seit Jahren grosse Verbrennungsanlagen für flüssige und feste Abfälle betreibt. Bertrams andererseits ist schon sehr lange auf dem Gebiet des Eindampfens korrosiver Flüssigkeiten und im Bau grosser Industrieöfen tätig und hat sich in den letzten Jahren ohnehin auch den Problemen der Umwelttechnik zugewandt.

Kernstück der Anlage ist der Verbrennungs-Ofen. Er stellt gewissermassen eine Synthese des bei Ciba-Geigy und Bertrams vorliegenden Wissens über die Verbrennung von flüssigen Abfällen dar und vereint in sich wesentliche Vorteile: z.B. bietet er die Möglichkeit der Wärmenutzung. Der Korrosionsangriff wird durch Einhalten einer genau bestimmten Temperatur der gekühlten Stahlrohre, aus welchen er gebaut ist, vermieden. Deshalb braucht er auch keine teure, störanfällige Ausmauerung mit begrenzter Standzeit. Dies wiederum bewirkt, dass er oft und schnell an bzw. abgefahren werden kann. Er bietet durch einfachen Aufbau den entstehenden Verbrennungsrückständen wenig Möglichkeit zur Bildung von Ablagerungen. Eine besondere keramische Beschichtung in bestimmten Zonen ermöglicht den einwandfreien Ausbrand der Flamme, d.h. die vollständige Vernichtung von Schadstoffen.

Das erwähnte Einhalten der Ofenwandtemperatur ist, im Gegensatz zu herkömmlichen Öfen, durch den Betrieb mit einem organischen Wärmeträgeröl möglich. Weil die stählernen Ofenwände im Verhältnis zu gemauerten Öfen verhältnismässig kühl bleiben, nennen wir ihn Kaltwandofen.

Die gekühlten Wände ermöglichen eine weitgehende Abkühlung der Rauchgase. Das vergrössert zwar den Ofen an sich, bringt aber ganz wesentliche Vorteile für die nach geschaltete Rauchgaswaschanlage mit sich. Diese wird wesentlich kleiner und ein problematischer Kühlturm erübrigt

sich. Eine von Ciba-Geigy entwickelte, äusserst wirksame Rauchgaswaschanlage zur vollständigen Reinigung der bei der Verbrennung entstehenden Abgase.

Da jedes Abwasserproblem besondere Anforderungen stellt, ist es zweckmässig, vor der Planung einer Anlage im Labor- und Pilot-Versuch genügend Informationen zu sammeln, um unliebsame Überraschungen mit einer fertigen Anlage zu vermeiden.

Ein konkretes Projekt für das Konsortium Bertrams-Ciba-Geigy ergab sich aus dem Bedarf des Schering-Unternehmens in Wolfenbüttel (BRD). Die Anlage wird noch in diesem Jahr erstellt.

Diese Anlage ist ausgelegt für 6250 kg/h Abwasser. Diese Menge wird durch Voreindampfung auf 1/5 verringert und verbrannt. Aus der Brüdenoxidation kommen 4000 kg/h sehr reines Wasser, und die bei der Kondensation freiwerdende Wärme verwendet man zur Erzeugung von Kaltwasser. Diese Kombination ist ideal und ergibt eine *sehr gute Wirtschaftlichkeit des Verfahrens*: es wird wenig Energie verbraucht und davon noch das meiste wieder zurückgewonnen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass, je nach Anforderungen, auch einzelne der beschriebenen Verfahrensstufen für sich alleine angewendet werden können, z.B. ein Verdampfer mit oder ohne Brüdenoxidation oder ein Verbrennungs-Ofen mit oder ohne Rauchgaswaschanlage.

Leserdienst 41

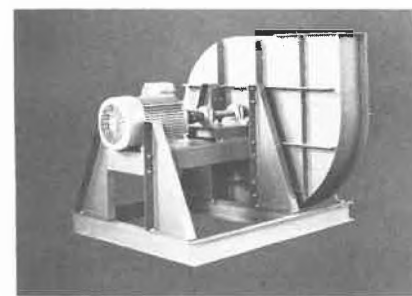
Stäfa-Industrie-Radialventilatoren

Die Ventilator AG in Stäfa/Schweiz hat ein neues umfassendes Programm an Industrie-Radialventilatoren entwickelt.

Bei sehr geräuscharmem Lauf erreichen die Ventilatoren Wirkungsgrade von 87%. Durch Anwendung des Baukastensystems und neuartiger Fertigungsmethoden sind diese robusten Radialventilatoren kostengünstig.

Dank der feinen Abstufung zwischen den einzelnen Baureihen und Typen des Programms kann für jeden beliebigen Betriebspunkt innerhalb des Gesamtleistungsbereiches ein optimal arbeitender Ventilator angeboten werden.

Der Leistungsbereich des Standardpro-



Stäfa-Industrie-Radialventilator RK 50.40-045 mit Antrieb über elastischer Kupplung Gesamtdruckdifferenz 3,0 kPa, Volumenstrom 3,55 m³/s. Wirkungsgrad 86%.

grammes erstreckt sich von 1–16 kPa (100–1600 mm WS) und von 0,4–8,0 m³/s. In einer weiteren Etappe wird der Gesamtdruckdifferenz- und Volumenstrombereich noch erweitert.

Die Ventilatoren sind sowohl mit Elektromotor-Direktantrieb als auch mit Riemenantrieb und in jeder üblichen Gehäusestellung erhältlich.

Spezialgebläse für grössere Volumenströme und Drücke, für höhere Betriebstemperaturen, aggressive, abrasive oder unter Druck stehende Gase ergänzen das neue Programm des seit über sechs Jahrzehnten im Ventilatorbau erfahrenen Unternehmens.

Stäfa-Axialventilatoren

Die Ventilator AG Stäfa erneuert und erweitert auch ihr Axialventilatoren-Programm. Es umfasst jetzt den Durchmesserbereich von 250–2000 mm. Lüfterlaufräder werden darüberhinaus bis zu einem Durchmesser von 12000 mm geliefert. Neben den bewährten Kunststofflaufrädern stehen nun zusätzlich zehn verschiedene Aluminium-Tragflügelprofile (System Axial Italiana) zur Verfügung. Hoher Wirkungsgrad, Geräuscharmheit, geringes Gewicht und robuste Konstruktion sind die hervorstechenden Merkmale der Stäfa Axialventilatoren.

Leserdienst 42

Was gibt es Neues auf dem Phthalocyanin-Gebiet?

Seit ihrer Entdeckung haben die Phthalocyanin-Pigmente ständig an Bedeutung zugenommen. Sie gehören heute mit zu den wichtigsten unter den organischen Pigmenten.

An dieser Entwicklung war die BASF Aktiengesellschaft massgeblich beteiligt. Ihre unter dem Warenzeichen

®Heliogen

zusammengefassten Phthalocyanin-Pigmente sind weltbekannt.

Die Industriezweige, in denen Heliogen-Pigmente Verwendung finden, wurden in den letzten Jahren immer zahlreicher, die Anwendungsmöglichkeiten immer mannigfaltiger. Damit stiegen aber auch die Anforderungen an die Qualität der Pigmente; neben den bekannten und für diese Pigmentklasse charakteristischen hohen Echtheiten werden heute spezielle Eigenschaften, wie günstiges Fließverhalten, leichte Dispergierbarkeit, Flockungsresistenz u.a. gefordert. Diesen Wünschen folgend, hat die BASF das Heliogen-Sortiment laufend durch neue, den besonderen Erfordernissen angepasste Marken erweitert.

Als Ergebnis der letzten Entwicklung bringt sie jetzt für die drei wichtigsten Anwen-

dungsbereiche neue Spitzenprodukte auf den Markt:

Heliogen-Grün L 8730 für die Lackindustrie,

Heliogen-Grün K 8730 für die Kunststoffindustrie,

Heliogen-Grün D 8730 für die Druckfarbenindustrie.

Diese neuen Grün-Marken der BASF zeichnen sich durch Überlegenheit in Farbstärke, Reinheit und Dispergierbarkeit gegenüber konventionellen Phthalocyanin-Marken aus.

Schon nach kurzer Dispergierzeit erreichen Heliogen-Grün L 8730 und K 8730 ihre hohe Farbstärke bei hoher Farbtonreinheit. Dadurch kann der erforderliche Energieaufwand bis zu 75% reduziert werden. Heliogen-Grün D 8730 empfiehlt sich der Druckfarbenindustrie besonders wegen seiner hohen Farbstärke und seines reinen Farbtons zur Herstellung von Schmuckfarben. Die BASF produziert diese neuen Heliogen-Grün-Marken in einer modernen Anlage und bietet ihren Kunden damit Sicherheit in zweifacher Hinsicht: typkonforme Qualität und zuverlässige Lieferkapazität.

Leserdienst 43

Firmenportrait der Sandoz AG, Basel

Am 1. Juli 1886 wurde die Kollektivgesellschaft «Kern und Sandoz» als Anilinfarben-Fabrik ins Basler Handelsregister eingetragen. 1917 wurde eine pharmazeutische Abteilung gegründet und 1929 kam als drittes Departement eine Chemikalien-Abteilung hinzu, in der verschiedene, schon seit längerer Zeit als Textilhilfsmittel hergestellte Chemikalien zu einem selbständigen Produktionszweig zusammengefasst wurden. Später folgte die Abteilung für agrochemische Produkte. 1967 schliesslich brachte den Zusammenschluss mit dem *Wander-Konzern*, bekannt vor allem durch «Ovomaltine». Die jüngste, zugleich eine der bedeutendsten Acquisitions ist der Erwerb der Saatgutfirma *Northrup, King & Co.*, USA.

Die erweiterte Produktionsbasis führte zu einer Neugruppierung der Arbeitsgebiete, die heute folgende Bereiche einschliessen:

- Farben (Farbstoffe, Chemikalien, Pigmente und Additive)
- Pharma
- Agro
- Ernährung.

Sandoz hat sich von einer bescheidenen Farbstoff-Fabrik zu einem weltverbundenen Chemie-Konzern mit einem Umsatz von 4297 Mio. sFr. und über 35000 Mitarbeitern (1978) entwickelt. Wenn heute der Name Sandoz in aller Welt bekannt ist, so liegt dies nicht zuletzt an dem dichten Netz von über 90 Tochtergesellschaften und Ver-

kaufsstützpunkten, das sich über den ganzen Erdball spannt.

Das Farben-Departement von Sandoz befasst sich mit der Erforschung, Entwicklung, Produktion und dem Vertrieb nicht nur von Farbstoffen und Chemikalien für die Textilindustrie (das älteste Arbeitsgebiet von Sandoz), sondern auch von weltweit bekannten Produkten für die Papier-, die Leder-, die Farben- und Lack-Industrie, die Kunststoff und die Aluminium-Industrie.

Dank ihrer intensiven Forschungs- und Entwicklungstätigkeit auf allen diesen Gebieten hat Sandoz massgebend zur Entwicklung neuer Techniken beigetragen. Einen Schwerpunkt dieser Aktivitäten bildet die Suche nach Produkten und Verfahren, die einen energie- und wassersparenden Einsatz erlauben und damit die Umweltbelastung vermindern. Gleichzeitig steht die Wirtschaftlichkeit in den Kundenindustrien im Vordergrund des Interesses.

Dabei hat Sandoz seit jeher den spezifischen



Wasch- und Reinigungsproblemen der betreuten Industrien grosse Aufmerksamkeit geschenkt und dafür eine Reihe besonderer Chemikalien entwickelt, von denen die Marken ®Sandopan, ®Sandozin und ®Imerol die bekanntesten sein dürften. Die Waschmittel- und Seifenindustrie kann

auf bewährte Sandoz-Basisprodukte zählen, unter denen hier nur Weichmacher (®Ceranin), Aufheller (®Leukophor) und Farbmittel (®Viscofil-Pigmente, ®Sando-lan-Farbstoffe) genannt seien.

Nicht zuletzt seien die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete der

Tenside erwähnt, die ihren Eingang in die Fachliteratur gefunden haben.

Am Beispiel der Sandoz wird deutlich, wie der weltweite Erfahrungsaustausch eines grossen Chemie-Unternehmens dessen Kunden erlaubt, stets mit der technischen Entwicklung Schritt zu halten.

Chemie-Wirtschaft

Die chemische Industrie an einem Wendepunkt

Zürich (IC). – In ihren Grundlagen hat sich die chemische Industrie in den letzten 500 Jahren gar nicht so stark gewandelt wie oft angenommen wird. Die Alchemisten des 15. Jahrhunderts versuchten schon die reichlich vorhandenen Substanzen in wertvolle Materialien umzuwandeln. Sie steckten all ihr Wissen und Können in die Suche nach wundersamen Produkten: Sie suchten nach dem Stein des Weisen, der ihnen helfen sollte, Basismetalle in Gold zu verwandeln, nach dem Lebenselixier, das ewiges Leben garantieren sollte. Heute verwendet die ungefähr 300 Milliarden US-Dollar Umsätze erzielende Weltchemie Erdöl, Schwefel, Pottasche und rund 100 andere Substanzen und verwandelt sie in nutzbringende Materialien für die Industrie, die Landwirtschaft und den Konsumenten.

Neue Probleme

Heute sucht die Industrie nach neuen Wundermitteln, um die Probleme, welche sie bedrängen, einer Lösung entgegen zu führen. Denn nie zuvor hat die chemische Industrie auf dem ganzen Erdball soviel Zeit aufgewendet und so grosse Mühe gehabt wie heute, um ihre Zukunft zu bestimmen und bestehende Probleme zu überwinden. Während in den Forschungslaboratorien für die Zukunft weniger Innovationen erwartet werden als früher – die nicht abgedeckten Gebiete sind kleiner und die Möglichkeiten für bahnbrechende Erfindungen damit geringer geworden –, sind die Wachstumsprognosen für diese traditionelle Wachstumsindustrie auch weniger optimistisch geworden. Die Wachstumsraten von 8% bis 10% – und doppelt so grosse für gewisse Boomprodukte wie Kunststoffe und Chemiefasern – vor der Explosion der Erdölpreise 1973/74 sind inzwischen auf die Hälfte und weniger zurückgefallen. Vermeinte die chemische Industrie rund um die Welt, sie habe sich jetzt vom doppelten Schlag der Rezession und massiv erhöhter Erdölpreise erholt, so wird sie heute wieder von einer dramatischen Erhöhung der Preise von Basis- und Zwischenprodukten geplagt. Engpässe bei der Naphtaversorgung zum Beispiel haben die Preise explodieren lassen, was auch nicht ohne Folgen für die Kunststoffpreise blieb, die zum Teil von den grossen Produzenten bis um 50% erhöht werden mussten. Damit ist aber das

langfristige Problem der Ueberkapazitäten in diesem Sektor auch nicht beseitigt.

Sechs Sorgen der Weltchemie:

Die Wachstumsraten

Kleinere Wachstumsraten haben die Spielregeln verändert. Die andauernde Substitution von gewissen Produkten durch synthetische Erzeugnisse (Kunststoffe, Gummi, Harze und Chemiefasern) hat manche Produzenten im Glauben gelassen, die Nachfrage nach synthetischen Produkten würde weiterhin kräftig ansteigen. Eine Sättigung der Märkte mit Massenprodukten hat die Wachstumsraten schon abfallen lassen. Somit steht heute die wachstumsorientierte Chemie vor der Tatsache, dass sie umdenken muss.

Die neuen Konkurrenten

Neue Produzenten in den Comecon-Staaten und in der Dritten Welt sind bereit, um in den traditionellen und umfangreichen Exportmärkten der drei Chemie-Blöcke – Vereinigte Staaten, Japan und Westeuropa – als Konkurrenten aufzutreten. Einige der Neuanbieter, so zum Beispiel Mexiko, die mittelöstlichen Opec-Staaten und die Comecon-Länder zielen auf Marktanteile jenseits ihrer eigenen Grenzen ab, und sie werden sich dabei auf ihre eigene Petrochemie stützen können.

Schwindende Erdölvorräte

Ereignisse wie im letzten Herbst zeigen, dass das Zeitalter der billigen und dauerhaften Versorgung mit Erdölprodukten vorbei ist und nicht ohne Folgen für die Unternehmenspolitik bleibt. Die Sorgen über die Zukunft der Versorgung mit Erdöl und Gas beginnen, eine wachsende Gewitterwolke am Horizont der ganzen chemischen Industrie zu bilden. Denn mehr als 90% der organischen Produkte und 95% der Ammoniakproduktion – eines der wichtigsten anorganischen Produkte – hängen vom Erdöl ab.

Umwelt und Toxikologie

Umweltschutzbestimmungen und toxikologische Anforderungen lassen das Einführungsstempo von neuen Produkten massiv abfallen. Zudem steigen die Kosten für neue Produktionsstätten und -prozesse unverhältnismässig stark an. In vielen Staaten sind die Ausgaben auf diesem Gebiete schon auf 10% der Forschungs- und Entwicklungsausgaben und rund 15% der getätigten Investitionen angestiegen; man kann je-

doch annehmen – und dies gilt vorab für die Vereinigten Staaten –, dass die grosse Kostenwelle vorbei ist und die meisten Investitionen getätigt sind. In der Schweiz stehen diese Probleme mit der kommenden Umweltschutzgesetzgebung noch bevor, obwohl die Chemie bis heute schon grosse Anstrengungen unternommen hat.

Nachlassende Innovationstätigkeit

Die Innovationstätigkeit und die Technologie haben ein gewisses Niveau erreicht. Die Pioniertage der chemischen Erfindungen und Kreationen auf dem Gebiete der Kunststoffe und der Chemiefasern sind wahrscheinlich endgültig vorbei. Nur höchst komplizierte Molekülketten bleiben noch zur «Bearbeitung» übrig; die Möglichkeiten zu grösseren Erfindungen sind deshalb geringer geworden. Entwicklungen zur Verwendung von pflanzlichen Rohstoffen und zur Anwendung von biochemischen Prozessen (z.B. synthetische Proteine) werden noch eine gewisse Zeit auf sich warten lassen, vielleicht 10 bis 20 Jahre. Kurzfristig sind also auch von dieser Seite her keine Wachstums- und Entwicklungsimpulse zu erwarten.

Dumping-Angebote

Eine Zeitperiode politischer Aktionen hat für die chemische Industrie eben begonnen. Der Eintritt auf die Märkte von neuen, meist staatlich geleiteten Anbietern, ist das klare Zeichen dafür. Das Risiko von Dumping-Angeboten einerseits und neuen protektionistischen Schranken andererseits ist stark angewachsen. Der von den Comecon-Staaten im Sektor der chemischen Industrie gesetzte Schwerpunkt gibt zu neuer Besorgnis Anlass. Kommt hinzu, dass diese Staaten ihre Anlagen von westlichen Industrieländern erbauen lassen und diese nachher mit den auf diesen Anlagen produzierten Waren und chemischen Basisprodukten zu überschwemmen versuchen.

Dennoch positiver Ausblick?

Alle diese Punkte ergeben ein recht düsteres Bild der zukünftigen Perspektiven. Tatsache ist jedoch, dass die chemische Industrie begonnen hat, auch diese Probleme einer Lösung entgegenzuführen. Oft werden die Investitionen nicht mehr zur Expansion, sondern zur Verbesserung der Prozesstechnik eingesetzt, um nicht neue Überkapazitäten entstehen zu lassen. Amerikanische Gesellschaften versuchen vorab ihre Gewinnsituation zu verbessern und nicht

mehr nur ihre Umsätze zu vergrössern. Europäische Unternehmungen haben die günstigsten Acquisitiionsmöglichkeiten in den Vereinigten Staaten entdeckt. Die Japaner versuchen sich einen Platz in der Spezialitätenchemie zu erobern. Gleichzeitig konzentrieren sie einen grossen Teil ihrer Neuinvestitionen ausserhalb Japans, vor allem im Mittleren Osten (mit joint ventures) und in Südostasien. Neue Produzenten – vor allem Mexiko heute, Saudi-arabien vielleicht morgen – versuchen auf den internationalen Märkten Fuss zu fassen, ohne die Firmen und Unternehmungen zu tangieren, deren Technologie sie dringendst brauchen.

So sind die chemischen Unternehmungen rund um die Welt zum Schluss gekommen, dass sie ihre Kosten weiter senken müssen, zusätzlich rationalisieren müssen und sich an eine zukünftige Zeitperiode anzupassen haben, wo Fehlentscheidungen nicht mehr mit hohen Wachstumsraten überdeckt werden können. Jedes Unternehmen ist auf der Suche nach neuen Winkeln eines Marktes, der noch nicht ganz bearbeitet ist, und Versuche, die neuen Umriss der zukünftigen chemischen Industrie zu erkennen, sind in vollem Gange.

Industriestatistik 1978: Die chemische Industrie der Schweiz hat 358 Betriebe und 61 500 Beschäftigte

Die vom Eidgenössischen Statistischen Amt erhobene Industriestatistik stützt sich auf die jährlich im September durchgeführte Erhebung, die sämtliche den besonderen Vorschriften des Arbeitsgesetzes vom 13. März 1964 unterstellten industriellen Betriebe umfasst. Diese Untersuchung hat ergeben, dass 1978 in 9160 Betrieben total 683 692 Arbeitskräfte beschäftigt waren. Gegenüber den im September 1977 ermittelten Resultaten ist ein Zuwachs von 1870 Arbeitskräften (+ 0,3%) und ein Rückgang von 181 Betrieben (– 2,0%) zu verzeichnen.

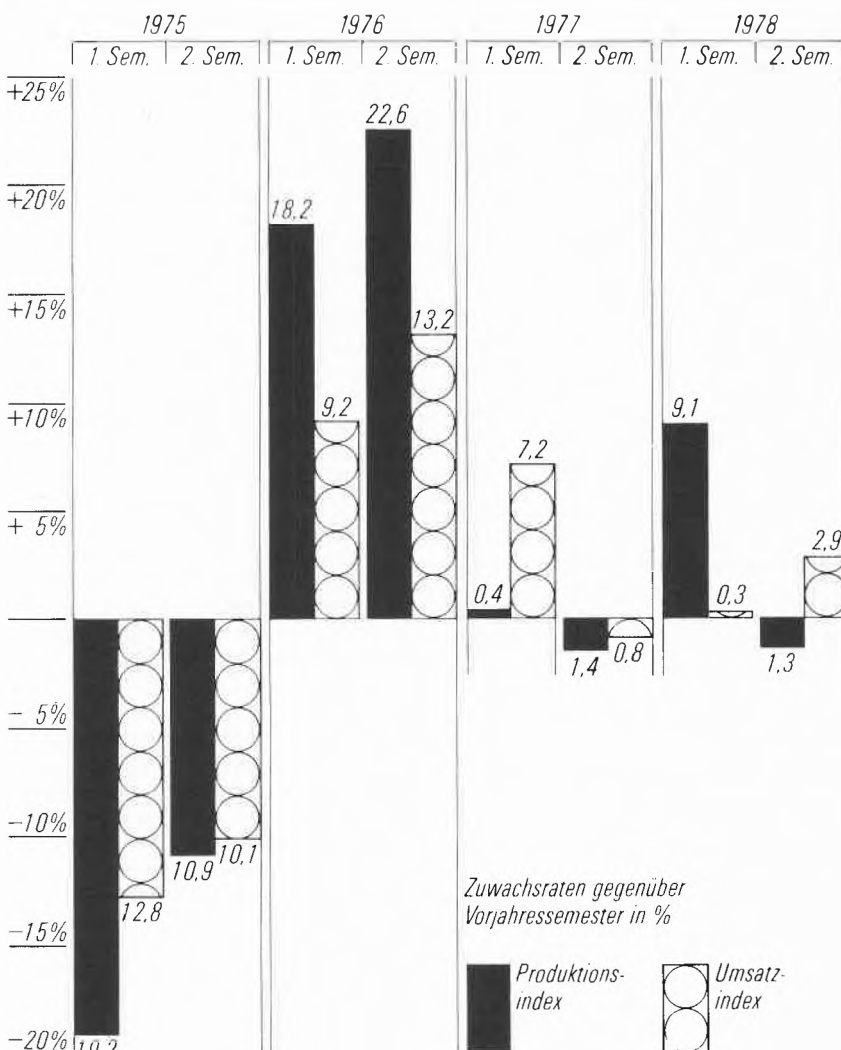
Die chemische Industrie zählte 358 Betriebe, d. h. 3,9% der gesamten Industriebetriebe und 61 502 Beschäftigte, was 9% des Beschäftigungstotal in der Industrie entspricht. Von den 61 502 Beschäftigten waren 45 681 oder 74,3% Männer und 15 821 oder 25,7% Frauen; 44 623 Beschäftigte oder 72,6% waren Schweizer, 16 879 oder 27,4% waren Ausländer.

Ordnet man die chemische Industrie, die nach der Maschinen- und Metallindustrie mit 3110 Betrieben (34,0%) und 316 670 Beschäftigten (46,3%), den zweitwichtigsten Industriezweig der Schweiz darstellt, nach Betriebsgrösse, so hatten 1978 10 Betriebe 1 bis 5 Beschäftigte, 22 6 bis 9 Beschäftigte, 71 10 bis 19 Beschäftigte und 111 20 bis 49 Beschäftigte; 62 Betriebe hatten 50 bis 99 Beschäftigte, 38 100 bis 199, 30 200 bis 499, 5 500 bis 999 und nur 9 über 1000 Beschäftigte.

IC

Produktion und Umsatz der Chemie

Produktions- und Umsatzindex 1975–1978



Die von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie errechneten Produktions- und Umsatzindizes sind in den Jahren 1975 bis 1978 starken Schwankungen unterlegen.

War im Rezessionsjahr 1975 im 1. Semester sowohl beim Umsatz (– 12,8%) wie auch bei der Produktion (– 19,2%) ein starker Rückgang gegenüber dem entsprechenden Vorjahressemester zu verzeichnen, der auch in der 2. Jahreshälfte anhielt (Umsatz: – 10,1%, Produktion: – 10,9% im Vergleich zum 2. Semester 1974), so stellte man 1976 wieder eine erfreuliche Erholung fest (Umsatz: + 9,2% im 1. Semester und + 13,2% im 2. Semester; Produktion + 18,2% bzw. 22,6%).

In den Jahren 1977 und 1978 haben sich die Zuwachsraten aber wieder stark abgeflacht, um im 1. Semester 1977 nur noch 0,4% bei der Produktion bzw. 7,2% beim

Umsatz zu betragen. Leicht rückläufig verlief die Tendenz jedoch im 2. Semester 1977, als sich der Produktionsindex um 1,4% und der Umsatzindex um 0,8% zurückbildete. Im 1. Semester 1978 war bereits wieder eine deutliche Belebung der Produktion (+ 9,1%) festzustellen, während der Umsatzindex sich nur unwesentlich veränderte (+ 0,3%). Eine unterschiedliche Entwicklung erfuhren die beiden Indizes im 2. Semester 1978: Die Produktion bildete sich gegenüber dem entsprechenden Vorjahressemester leicht zurück (– 1,3%), der Umsatz wies bereits wieder eine verstärkte Aufwärtstendenz auf (+ 2,9%). Aufgrund dieser Graphik kann man feststellen, dass die Entwicklung des Umsatzindexes grundsätzlich analog zu derjenigen des Produktionsindex verläuft, wobei sich die Ausschläge nach beiden Richtungen beim letzteren ausgeprägter niederschlagen.

IC



Zum Andenken und als Dank an unseren Ehrenpräsidenten

Dr. phil. Max Lüthi (1904–1979) †

Am 28. August ist unser *Ehrenpräsident* Dr. Max Lüthi auf eigensten Wunsch im engsten Familienkreise bestattet worden. Dass dies in aller Stille geschah, entspricht ganz dem Lebensstil unseres verehrten Freundes. Bei verschiedenen Gelegenheiten wies er dem Schreibenden mit allem Nachdruck darauf hin, dass er – z. B. bei seiner Ernennung zu unserem Ehrenpräsidenten (1974) oder bevorstehenden «runden» Geburtstag – «ni fleurs, ni couronnes» wünsche. Es war nicht immer möglich, diesen energisch vorgetragenen Forderungen nachzukommen – so auch heute nicht!

Unser lieber Freund möge uns einen kurzen Rückblick auf seine Tätigkeit im Schweizerischen Chemiker-Verband, eine Würdigung seiner grossen Verdienste und ein Dankeswort gestatten.

Der Verstorbene hat schon vor 30 Jahren erkannt, dass sich unser Verband vermehrt mit wissenschaftlichen und verfahrenstechnischen Problemen unseres Fachgebietes befassen sollte. Mit der ihm eigenen Energie und mit dem ihn auszeichnendem Weitblick hat er diese Zielsetzung verfolgt und sie Schritt für Schritt durchgesetzt. Während seiner 28jährigen Zugehörigkeit zu unserem Vorstand – davon 18 Jahre (1956–1974) als Präsident – hat er folgende uns besonders wichtig erscheinenden Marksteine an einem oft steinigen Weg gesetzt.

Gründung der *Internationalen Symposien* für «*Makromolekulare Stoffe*» (1958), für «*Farbstoffchemie*» (1960) und für «*Chromatographie*» (1969). Diese Veranstaltungen, die z.T. im befreundeten Auslande weitergeführt wurden, bilden auch heute noch gern besuchte Fachtagungen. Den Grundstein zu unserer wirtschaftlichen Unabhängigkeit legte *Max Lüthi* mit der Schaffung der ILMAC (Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie). Er präsierte diese, seit 1958 schon 7 mal durchgeführte Veranstaltung während 20 Jahren mit bestem Erfolg. Er war auch Initiant der gleichzeitig durchgeführten «*Schweizerischen Treffen für Chemie*». Es handelt sich um eine Vortragstagung mit dem Ziel, verschiedene schweizerische Fachgremien während einer Woche unter einem Dach zu vereinen, so deren Aktivitäten zu koordinieren und dadurch die gegenseitigen Beziehungen zu festigen.

Die ILMAC-Reingewinne gestatten die Äufnung des «*Wilhelm-Buser-Fonds*». Dessen Erträge dienen der Förderung unserer wissenschaftlichen Aktivitäten und der Ausschüttung des anlässlich des 50. Jubiläums (1970) erstmals verliehenen «*Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes*». Dem Verstorbenen lag der Ausbau unserer Fachzeitschrift CHIMIA ganz besonders am Herzen. Durch die Schaffung des «*Zeitschriftenfonds*» konnten die dazu benötigten finanziellen Mittel bereit gestellt werden. Im Rahmen des Ausbaus wurde auf Anregung von *Max Lüthi* (1972) der neue Teil «*Praxis, Technik, Industrie*» geschaffen. Der Initiant übernahm verdankenswerterweise auch gleich dessen Betreuung und schuf so eine stets aktuelle Berichterstattung über Neuentwicklungen in unserer Industrie. Dies entsprach einem wirklichen Bedürfnis vieler CHIMIA-Leser.

All diese Aktivitäten führten dazu, dass unser Verband 1966 in das «*Schweizerische Komitee für Chemie*» aufgenommen wurde.

Auch in diesem Kreise – einem nationalen Glied der Weltorganisation IUPAC – profilierte sich *Max Lüthi* rasch. Sein Wort hatte besonders Gewicht. So wurde er in der Folge zum Quästor «ad personam» gewählt. In kürzester Zeit waren die Finanzen übersichtlich geordnet. Das «Komitee» dankt für die bis zu seinem Ableben geleisteten hervorragenden Dienste.

Aus den bisherigen Ausführungen – die in Würdigung der Wünsche des Verstorbenen eine ganz lückenhafte Skizze darstellen – geht nicht hervor, was er uns als Mensch bedeutete und was er uns gewissermassen als Vermächtnis hinterlassen hat. Jeder von uns, der das Privileg hatte, *Max Lüthi* näherzukommen, war von seiner Ausstrahlung, von seiner Vitalität, von seinem Weitblick und von der Art, wie er Aufgaben anfasste und löste, fasziniert. Zugegeben, es war nicht immer leicht, seinem Tempo zu folgen oder seinen Vorstellungen, wie Probleme zu lösen sind, zu genügen. Unter diesen Umständen wogen anerkennende Worte aus seinem Munde doppelt. Sie bedeuteten für den Adressaten nicht nur Lob, sondern Ansporn, auf dem eingeschlagenen Wege weiterzuschreiten. Dabei konnte man jederzeit seinen Rat einholen und von seiner klaren Urteilskraft Nutzen ziehen.

Max Lüthi hat uns überaus viel gegeben. Sein Ableben hinterlässt deshalb eine besonders tiefe Lücke. Sein Beispiel bildet für uns jedoch Herausforderung und Verpflichtung. Seine Werke bilden ein lebendiges Denkmal, das weit über seinen Tod hinaus Bestand haben wird.

Unser Dank und unsere Trauer verbinden sich mit derjenigen der Trauerfamilien – in besonderem Masse mit Frau Doktor G. Lüthi.

Für die Mitglieder, den Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, die Redaktion der CHIMIA und den Verlag.
Max Rutishauser, Präsident

Forschung, Wissenschaft

Geochemische Aspekte unserer Umwelt*

Theodor Hügi**

Abstract

Since the industrial revolution of the 19th century, due to human activities, increasing amounts of toxic substances are released and may influence in many ways the health of man. Examples show where toxic elements occur in the geological environment and how they can circulate. Discussed are the following examples: burning of fossil fuels, petrol and domestic waste, the use of sewage sludge in agriculture and safe disposal of radioactive waste. Distribution in various geological and other environments and characteristics of substances such as CO₂, SO₂, HCl, N-oxides, Cd, Hg, Pb, Zn, Cu, Ba, Cr, Ni, Co and Mo are discussed. Five tables give data on substances found in various environments. In solving such problems interdisciplinary investigations, in which geochemistry may play an important rôle, are needed.

A. Einleitung

Vor bald 30 Jahren bot sich mir die Gelegenheit, an einem schottischen Forschungsinstitut arbeiten zu können. Am Macaulay Institute for Soil Research in Aberdeen wurde ich erstmals mit interdisziplinär betriebener Forschung konfrontiert. Forschern des genannten Instituts gelang es, in Zusammenarbeit mit Kollegen eines tierärztlichen Instituts (Rowett Research Institute for Animal Nutrition) die Co-Mangelkrankheit bei Schafen zu klären. Vor allem Jungschafe erkrankten und gehen ein, wenn getrocknetes Weidgras weniger als 0.08 ppm Co enthält. Das Vitamin B₁₂ (Co-haltig) kann dann im Pansen der Jungschafe durch Bakterien nicht mehr in genügendem Masse produziert werden. Seit dieser in Aberdeen verbrachten Zeit hielt ich es für richtig, im Rahmen einer Geochemie-Vorlesung auf Zusammenhänge Boden–Leben hinzuweisen. Der eigentliche Begründer der Geochemie, *Schönbein* [1], hat bereits 1838 ein Programm der geochemischen Forschung umrissen, das heute noch in verschiedener Hinsicht aktuell ist: «Wir müssen mit grösster Genauigkeit die Eigenschaften des einzelnen geognostischen Gebildes kennen lernen, wir müssen die Beziehungen, in welchen diese Erzeugnisse hinsichtlich ihrer chemischen Natur, physikalischen Beschaffenheit und chronologischen Aufeinanderfolge zu einander stehen, so scharf genau als nur immer möglich ausmitteln, und zu gleicher Zeit die Producte, welche durch die, heuti-

gen Tages noch chemisch wirksamen, Kräfte hervor-gebracht werden, mit den unorganischen Körpern der Umwelt sorgsamst vergleichen. Es muss, mit einem Worte, erst eine vergleichende Geochemie geschaffen werden, ehe die Geognosie zur Geologie werden, und ehe das Geheimnis der Genesis unseres Planeten und der ihn constituierenden unorganischen Massen enthüllt werden kann.» Heute ist es eine Selbstverständlichkeit, dass sich die Geochemie auf chemische, physikalische und geophysikalische Fakten abstützen muss. Die Bedeutung der biophilen Elemente, deren Wanderungs- und Anreicherungsmöglichkeiten in der belebten Welt hat V.M.Goldschmidt, ein Pionier der Geochemie, bereits vor mehr als fünfzig Jahren erkannt. Die Geochemie weist Berührungspunkte mit den verschiedensten Bereichen der Erdwissenschaften, aber auch mit biologischen Disziplinen, auf. Der Petrologe beispielsweise interessiert sich für stoffliche Umlagerungen, die in der Lithosphäre im Verlaufe erdgeschichtlicher Vorgänge bei wechselnden *p-t*-Bedingungen stattgefunden haben. Nach heutigen Vorstellungen ist die Entwicklung unserer Erde keineswegs abgeschlossen. Es wird mit einem andauernden Stofffluss Erdkern → Mantel → Kruste (Lithosphäre) → Biosphäre gerechnet. In älteren oder jüngeren geologischen Zeiten, insbesondere während gebirgsbildender Prozesse, kam es oft zu spektakulären Gesteinsumwandlungen: so kann bei entsprechend grossem *p* und *t* ein monoton aussehender Ton z.B. zu einem schönfarbigen Disthen-Stauroolith-Paragonit-Muskowitschiefer werden. Es gibt aber auch Umwandlungen, die heute und andauernd in wenig augenfälliger Weise vor sich gehen. Ich denke da vor allem an solche, die im Spannungsfeld Lithosphäre, Hydrosphäre, Atmosphäre, Biosphäre ablaufen. Beim Zirkulieren von Wasser entlang von Rissen und Klüften im Fels wird dauernd mineralische Substanz weggeführt, es kommt zur chemischen Erosion. Die Existenz der chemischen Erosion wird beispielsweise aufgezeigt durch Analysen von Grundwasser, von Stollenwässern sowie von Mineral- und Thermalquellen. Karren- und Höhlenbildungen im Kalk- und Gipsfels sprechen für sich. In Zusammenarbeit mit dem Kantonalen Laboratorium Bern und den Kollegen Prof. Oeschger, Dr. Siegenthaler und Herrn Schotterer vom Physikalischen Institut Bern ist im Verlauf der letzten Jahre versucht worden, die Natur und Herkunft

* Dieser Aufsatz gibt den Inhalt der am 26. Juni 1979 gehaltenen Abschiedsvorlesung in teilweise erweiterter Form wieder.

** Adresse des Verfassers: Prof. Th. Hügi, Abteilung für Geochemie des Mineralogischen Instituts der Universität, Sahlstrasse 6, 3012 Bern

des Thermalwassers von Leukerbad zu untersuchen. Bei einem Trockenrückstand von rund 1800 mg/l und einem Gesamtguss von rund 1500 l/min können pro Jahr bis gegen 1000 t mineralische Substanz aus dem Gebirge abgeführt werden. Weiter ergaben Tritium- und Sauerstoffisotopenmessungen, dass zwischen Einsickern von Schmelzwasser im Majinggletschergebiet und Wiedertzutreten des Wassers in der Thermalquelle von Leukerbad relativ viel Zeit verstreichen muss, d.h. mindestens etwa 20 Jahre. Jegliche Veränderung, wie z.B. Ableiten von Schmelzwasser des Majinggletschers, würde sich daher erst nach mehr als 10 Jahren bemerkbar machen. Ein Thermalwasserrückgang wäre für die Rheumastation Leukerbad katastrophal.

Weniger bekannt ist allgemein, dass die chemische Erosion auch in kristallinem Gestein wirksam sein kann. Analysen an Stollenwässern aus dem Innertkirchner-Kristallin (Aarmassiv) haben beispielsweise folgende Werte ergeben:

K	bis 2.5 ppm
Na	67
SO ₄	20

Die Alkalien stammen vor allem aus den Feldspäten, aus deren Gerüstsilikatstruktur sie sich relativ leicht herauslösen lassen. Aus feinstem Orthoklaspulver wird durch destilliertes Wasser bereits nach kurzer Zeit K¹⁺ frei gemacht (Demonstrationsversuch mit Thymolblau).

Als geochemisch relativ mobil gelten z.B. Elemente wie U und Mo. Beide können bei günstigen pH-Werten durch Wasser, das mit dem Gestein in Kontakt kommt, herausgelöst werden. Dafür sprechen U- oder Mo-haltige Wässer. In U-Bergwerken ist immer wieder zu beobachten, dass Uran aus Pechblende-haltigem Gestein herausgelöst wird und es bereits nach Wochen zur Bildung von sekundären U-Mineralien, wie Autunit und weiteren U-Phosphaten und -Sulfaten kommen kann.

B. Beziehungen zwischen Geochemie und Umwelt

Nachstehend soll anhand ausgewählter Beispiele gezeigt werden, dass der Mensch bei all seinen Aktivitäten nicht ungestraft geochemisch-mineralogische Zusammenhänge vernachlässigen kann. Bei der Komplexität unseres Daseins laufen wir leicht Gefahr, vielleicht kurzfristig die Umweltbedingungen etwas zu verbessern, aber durch nicht zu Ende gedachte Massnahmen neue Probleme zu schaffen. Schädliche Auswirkungen können sich sofort, u. U. aber erst nach Jahren bemerkbar machen. Dabei müssen wir uns stets bewusst sein, dass umweltbelastende Vorgänge irreversibel sind.

1. Energieträger Kohle

Es dürfte allgemein bekannt sein, dass seit Beginn der Industrialisierung um die Mitte des 19. Jahrhunderts

der CO₂-Anteil in der Atmosphäre ständig steigt (im Jahr um 1/300 der Gesamtmasse CO₂). Damit ist ein irreversibler Vorgang eingeleitet worden. Wie *Siegenthaler* und *Oeschger* [2] und andere Forscher gezeigt haben, dürfte dies letztlich mit grösster Wahrscheinlichkeit zu einer unerwünschten Erwärmung der Erde führen, mit all den unabsehbaren und schlimmen Folgen. Damit hat es aber keineswegs sein Bewenden. Der fossile Brennstoff Kohle enthält meist in mehr oder weniger fein verteilter Form Erzminerale wie Pyrit und Zinkblende. Beim Verbrennen werden aus den sulfidischen Erzen in wechselnden Mengen neben dem schädlichen SO₂ auch noch Cd-haltige toxische Abgase freigesetzt. Das Cd ist als Spurenelement in der Zinkblende in variablen Mengen enthalten: Die Durchschnittswerte von Zinkblende verschiedener Vorkommen liegen zwischen 1350 und 4300 ppm Cd. Im menschlichen Körper können erhöhte Cd-Gehalte unheilbare Erkrankungen mit tödlichem Ausgang verursachen, wie die Itai-Itai-Krankheit. Im Einzugsgebiet der Pb-Zn-Mine Kamioka (Japan) trat seinerzeit eine rätselhafte Krankheit auf. Eingehende Untersuchungen der Itai-Itai genannten Krankheit ergaben, dass sie letztlich auf eine Verseuchung der Wässer und damit auch der Reisfelder unterhalb der Pb-Zn-Mine zurückzuführen war. Die Reisfelder wurden mit Abwässern der Mine bewässert. Wasser und Reis zeigten erhöhte Gehalte an Cd. Nierenvergiftung und Knochenleiden der Bevölkerung konnten eindeutig mit einer Cd-Vergiftung in Zusammenhang gebracht werden. Über festgestellte Cd-Gehalte orientiert die Tabelle 1 [3, 4].

Tabelle 1:

Cd-Gehalte im Gebiet der Pb-Zn-Mine Kamioka (Japan) [3]

Wasser Imtsu-Fluss	Cd, As, Pb, Zn-verseucht!
Boden verseucht	3,2–7,2 ppm Cd
Reis auf verseuchtem Boden	0,72–4,17
Kontrollgebiet Boden	max. 1
Reis	0,03–0,11

Cd- und Zn-Gehalte von Illinois-Kohlenaschen (23 Proben) [4]

Kohle bei 150° verascht	< 0,3–28 ppm Cd	18–3100 ppm Zn
Kohle bei 450° verascht	< 0,3–3,6	15–1760 ppm

Bergarbeiter von Zink-Minen und die Bevölkerung in deren Umgebung sind unbedingt vor Cd-Vergiftungen zu schützen. So wird beispielsweise das Zinkerz der Grube Mt. Isa (Australien) nicht an Ort und Stelle verhüttet, um die in der Grubenstadt lebende Bevölkerung zu schützen. Wenn auch die Kohle relativ weniger Cd enthält, so ist die Schädlichkeit des Cd, wie die des CO₂ und SO₂, gebührend zu berücksichtigen. Aus Amerika und Schweden sind neuerdings Fälle von Fischsterben bekannt geworden, wofür die Verseuchung der Gewässer durch Schwefelsäure verantwortlich gemacht wird. Dabei kann das SO₂ aus Kohle oder anderen industriellen Quellen stammen. Da beim Verbrennen der Kohle nicht allein CO₂-Gase, sondern

weitere Schadstoffe in die Atmosphäre gelangen können, die aus den im Brennstoff enthaltenen Erzmineralien entstehen, ist es deshalb nicht ratsam, zusätzlich benötigte Energie einseitig aus der Kohle zu beziehen. Hierzu kommt noch, dass beim Verbrennen der Kohle merkliche Mengen Quecksilber in die Atmosphäre gelangen. Bei einem Hg-Gehalt der amerikanischen Kohlen von 0,5 bis 3,3 ppm gelangen beim Verbrennen der 550 Mio t Kohle an die 275 bis 1800 t Quecksilber in die Atmosphäre. Ob die neue Generation der grossen Kohlekraftwerke eine echte Alternative darstellen, bleibt abzuwarten.

Im Umkreis von Hüttenwerken, die Sulfiderze verarbeiten, gibt es unschöne Beispiele zerstörter Baumbestände. Man versucht da und dort, die Missstände, etwa durch Erhöhen der Kamine, zu beheben.

2. Abgase von Kehrichtverbrennungsanlagen

Eine Möglichkeit, die stetig grösser werdenden Mengen von Kehricht zu beseitigen, besteht im Verbrennen. Im Umkreis solcher Anlagen ist in letzter Zeit verschiedentlich das Auftreten von Krankheiten festgestellt worden. Inwieweit letztere in Zusammenhang zu bringen sind mit Schadstoffen der erwähnten Anlagen, war bisher kaum eindeutig zu beurteilen. Dies wundert bei den derzeitigen Gegebenheiten nicht: die Zusammensetzung des Kehrichts ist komplex, variabel, und zeitweilig absichtlich oder unabsichtlich beigefügte toxische Stoffe können ohne laufend durchzuführende Analysen kaum im voraus erfasst werden. Es sei zudem bemerkt, dass Daten über Art und Menge der an die Atmosphäre abgegebenen Schadstoffe schwer erhältlich sind; die Herausgabe wird von gewissen Stellen sogar verweigert. Die Tabelle 2 gibt einige Zahlen für die Anlage Hinwil [5]. Es werden durch diese Anlage beispielsweise pro Jahr etwa 0,3 t Pb, 540 t Chlorwasserstoff und 90 t Schwefeldioxid an die Atmosphäre abgegeben. Vergleichsweise beträgt der Pb-Ausstoss der KEBAG Emmenspitz-Zuchwil ebenfalls rund 0,3 t pro Jahr, auch der SO_2 -Ausstoss ist praktisch gleich [6].

Tabelle 2: Haushaltverbrennungsanlage Hinwil; Tagesleistung 120 t Müll/Tag

Schadstoffe

Pb	11	g/t verbrannten Mülls
Zn	45	
Ba	1,5	
Cd	0,3	
Cr	0,8	
Chlorwasserstoff	15,0	kg/t *
Fluorwasserstoff	0,055	
Schwefeldioxid	2,50	
Stickoxide	2,20	

* 95 %-Werte der Summenhäufigkeit

Angaben über Quecksilber sind spärlich. In der KEBAG [6] wurde stichprobenweise über einige Monate ein Hg-Gehalt von 0,2 mg/Nm³ Abgas gemessen.

Sicherlich müssen weitere Anstrengungen unternommen werden, damit kein Quecksilber mehr in den Kehricht kommt.

Die Abgase solcher Verbrennungsanlagen bedürfen sicher noch vermehrter Kontrollen, insbesondere auch hinsichtlich toxischer Elemente. Für verschiedene Schadstoffe müssen erst noch Limiten festgesetzt werden.

3. Quecksilber

Mit dem toxischen Element Quecksilber kann der Mensch auf verschiedenste Art in unerwünschte Berührung kommen. In den letzten Jahren gelangte Quecksilber, vor allem in der chemischen Industrie, vermehrt zum Einsatz. Der Weltverbrauch an Quecksilber beträgt jährlich mehr als 10000 t. Nicht zuletzt fehlender Reglemente wegen gelangt ein unbekannter Anteil an Quecksilber wieder in die Umwelt. Die schreckliche Minamata-Krankheit ist erstmals in Japan studiert worden [7]. Als Verursacher gilt die Industrie, welche Quecksilber verwendet (als Katalysator) und dieses unkontrolliert an die Umwelt abgibt. Dieses unrühmliche Beispiel mag eine ernsthafte Warnung sein. Ein weiterer Quecksilberherd stellen die in vorangehenden Abschnitten erwähnten Kohlen- und Kehrichtverbrennungsanlagen dar. Das wenige Zahlenmaterial zeigt jedenfalls die Anwesenheit von Hg in den Abgasen der erwähnten Anlagen. In einer interessanten Studie von Vernet und Thomas [8] findet sich eindrückliches Zahlenmaterial über Hg-Gehalte in Sedimenten von Schweizer Seen, Rhone und Industrieablaufkanälen.

Tabelle 3: Hg-Gehalte in:

a) Sedimenten von Schweizer Seen	Mittelwerte nach Vernet/Thomas [8]
Brienzersee	190 ppb Hg
Bielsee	546
Rhone	594
Lac Léman	675
Lac de Joux	970
Saosee-See (GR)	1056 !
b) Industrieablaufkanälen	
bei Visp	2154 ppb Hg (Mittel)
Martigny	6525
Monthey	11928 (bis 52192 = 52 ppm)
c) Rhone/Porte de Scex	
1964	169 ppm Hg
1970	970
1971	1404

Die Tabelle 3 gibt einige Daten in Auswahl. Eigenartigerweise zeigen unter den natürlichen Gewässern die Sedimente des Saosee-Gebirgssees (Val di Campo, E Berninapass) den höchsten Mittelwert von 1056 ppb Hg. Bestimmt sind die hohen Hg-Werte der Industrieablaufkanäle fabriktionsbedingt (anscheinend führten inzwischen getroffene Massnahmen zu einer Verbesserung). Ob der deutlich erhöhte Hg-Gehalt im Saosee-See tatsächlich der Industrie (nach Vernet/Thomas

Raum Mailand–Turin) angelastet werden kann, bedarf der Überprüfung. Als erstes sollen nun die Hg-Gehalte benachbarter Gesteinseinheiten ermittelt werden. Möglicherweise existiert um die seit langem bekannten sulfidischen Vererzungen am Berninapass mit Pyrit, Arsenkies, z. T. auch Antimonit, Bleiglanz, Zinkblende, ein sog. Quecksilber-Halo*. Bei geochemischen Prospektionsarbeiten ist es wiederholt gelungen, aufgrund erhöhter Hg-Gehalte an Gesteinen der Oberfläche auf tiefergelegene Erzkörper zu schliessen. So gelang es mit dieser Prospektionsmethode z.B., die Fortsetzung der Kupferlagerstätte Mitterberg (Österreich) nachzuweisen.

Im Falle des Kuskokwim River (Alaska), der absolut keine industrielle Verschmutzung aufweist, aus dessen Einzugsgebiet jedoch eine Hg-Vererzung bekannt ist, konnten in Flusssedimenten $< 0,04\text{--}520$ ppm Hg nachgewiesen werden [9].

Vielfach wird Saatweizen mit Quecksilber (Methyl-Hg) behandelt. Mangelnde Information und Kontrolle kann zu bedauerlichen Unfällen führen. Im Jahre 1972 wurde in Irak irrtümlich Saatweizen verspiesen, der vorher mit Hg behandelt worden war. Es traten 6530 Vergiftungsfälle, davon 459 mit tödlichem Ausgang, auf [10].

4. Blei

Die vermehrte Motorisierung hat eine dauernd zunehmende Verseuchung der Luft und der Vegetation im Bereich von stark befahrenen Strassen und Autobahnen zur Folge. Die Zunahme der Pb-Gehalte an einem amerikanischen Highway von 1961 bis 1969 veranschaulicht Abb. 1. Generell nimmt der Pb-Gehalt mit grösser werdendem Abstand von der Strasse ab;

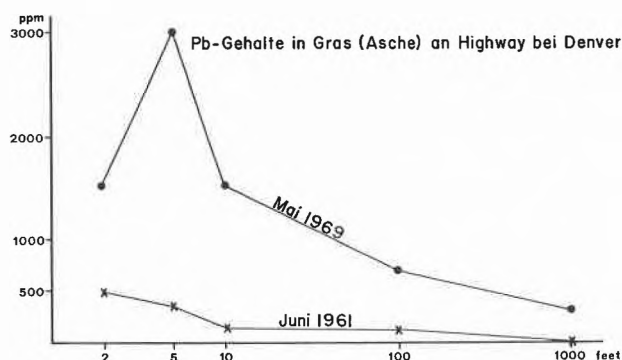


Abb. 1: In Gras (Asche) gemessene Bleigehalte (Werte in ppm) an gleichen Stationen in verschiedenen Abständen von Highway nahe Denver (USA). Messdaten: Juni 1961 und Mai 1969 (nach Environmental Geochemistry in Health and Disease. Edited by Cannon, Hopps, 1971, Memoir 123, Geol. Soc. America).

* Im Falle von magmatischen, insbesondere hydrothermalen Erzlagerstätten wanderten Cu-, Pb-, Zn-Sulfide usw. im Gestein weniger weit als Hg. Cinnabarit (HgS) bildet dann um den sulfidischen Erzkörper einen Halo. HgS erscheint meist feinverteilt im Gestein, das den sulfidischen Erzkörper umschliesst.

besondere Windsituationen und Topographie können aber Anomalien verursachen (siehe die 3000 ppm Spitze bei 5-feet-Abstand). Über die Pb-Gehalte neben verkehrsreichen Strassen gibt es in der Schweiz relativ wenig Daten. Vor allem fehlt es an systematischen Kontrollmessungen. Zur Zeit dürfte es kaum möglich sein, eindeutig festzustellen, wo und in welcher Distanz von einer Strasse Pflanzland, Getreide, Gras usw. ohne Bedenken genutzt werden darf. Die jährlich in der Schweiz von Motorfahrzeugen ausgestossene Bleimenge soll 700 t Pb ausmachen [11]. Pflanzen am Rande von Autostrassen zeigen Werte bis zu 100 ppm Pb in der Trockensubstanz. Selbst in Abständen von über 100 m ist noch eine beachtenswerte Pb-Ablagerung feststellbar. Nach erfolgtem Waschen von Pflanzen nimmt der Pb-Gehalt um 30 bis 65 % ab. In welchem Masse sich jedoch die Einnahme von bleiverseuchten Nahrungsmitteln physiologisch bei Mensch und Tier auswirkt, bedarf weiterer Untersuchungen. Die zitierte Arbeit von Zuber et al. [11] gibt Bleigehalte für verschiedene Pflanzenkulturen am Rand der Autobahn

Tabelle 4: Bleigehalte verschiedener Pflanzen am Rande der Autobahn Bern–Zürich (Ittigen) und auf dem Gurten (verkehrs-frei) – 1969 [11]

	Pb-Gehalt in ppm in Trockensubstanz	
	Autobahn	Gurten
Sommerweizen (ungewaschen):		
Körner	7,0	3,5
Spelzen	15,0	6,0
Stroh	76,0	8,5
Boden	12,5	8,0
Spinat:		
ungewaschen	55,0	11,0
gewaschen	25,0	7,5
Boden	7,5	4,0
Nüsslisalat:		
ungewaschen	157,5	–
gewaschen	81,5	27,5
Zwerghohnen:		
Schoten: ungewaschen	16,0	5,5
gewaschen	11,0	5,0
Blätter: ungewaschen	185,0	19,0
gewaschen	125,0	10,5
Stengel: ungewaschen	28,5	8,5
gewaschen	20,0	6,5
Boden	8,0	3,0

N1 und vom Gurten. Tabelle 4 gibt einige ausgewählte Daten. Die in Pflanzen vom Gurten gefundenen Bleigehalte sind durchwegs niedriger als in solchen am Rande der Autobahn. Inwieweit der Bleipege auf dem Gurten wegen der Stadtnähe auch bereits erhöht ist, wäre zu prüfen. Je nach der mineralogischen Zusammensetzung eines Bodens kann der natürliche Pb-Gehalt variieren. Der Pb-Gehalt von K-Feldspat, der durchaus in merklichen Mengen in den Böden vorkommt, beträgt zwischen einigen Zehner ppm Pb bis zu 1 %. In weitaus den meisten Fällen müssen die geo-

chemischen Grundlagedaten erst noch beschafft werden (natürlicher Grundpegel eines Elementes in Boden, Wasser, Luft). Was zu tun wäre, wurde wiederholt gesagt: aus präventivmedizinischer und ökologischer Vorsorge die weitere Bleiakкумуляtion möglichst gering halten. Langfristig muss auch die uneingeschränkte Nutzung von Kulturen entlang verkehrsreicher Strassen möglich sein [12]. Jedenfalls sind weitere Untersuchungen sowie die Herabsetzung des Bleigehaltes im Benzin oder bleifreier Ersatz vordringlich. Bei der Beurteilung der Lebensqualität für Anwohner einer stark befahrenen Strasse sollte nicht bloss Motorfahrzeuganzahl und Lärm, sondern auch der Pb-Gehalt der Luft ein Kriterium sein.

5. ARA-Klärschlamm

Mit der Verwertung des Klärschlammes in der schweizerischen Landwirtschaft und den verschiedenen, damit zusammenhängenden Problemen befasst sich eine Dissertation, die an der ETHZ erarbeitet wurde [13]. In dieser Arbeit wird u.a. festgestellt, dass bei der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm langfristig keine toxikologisch und hygienisch nachteilig wirkenden Substanzen auftreten sollen. Das toxikologische Risiko kann durch wiederholte chemische Analysen abgeschätzt werden. Wörtlich steht auf S. 7 der zitierten Dissertation: «Enthält ein Klärschlamm übermässige Gehalte an Schadstoffen, so kann das bei seiner landwirtschaftlichen Verwertung zu gefährlichen Anreicherungen dieser Stoffe im Boden führen. Dieser Umstand spricht aber nicht gegen eine landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes, sondern für eine Elimination der betreffenden Schadstoffquellen.» Nach Auffassung der Eidg. Forschungsanstalt für Agrarkulturchemie und Umwelthygiene Liebefeld ist eine Minimierung des Schwermetallrisikos nur durch eine umfassende Kontrolle der Klärschlammproduktion und eine Auswahl der für die Verwertung geeigneten Schlämme aufgrund eindeutiger und anerkannter Kriterien möglich. In den letzten Jahren sind durch die erwähnte Forschungsanstalt Liebefeld an Klärschlamm

eingehende Untersuchungen durchgeführt worden. Umfangreiches Zahlenmaterial enthält die Dokumentation über die Informationstagung «Klärschlamm-Verwertung in der Landwirtschaft» [14]. In der nachstehenden Tabelle 5 sind die während verschiedener Beobachtungsperioden ermittelten Metallgehalte in ARA-Schlamm aufgeführt (Mittelwerte sowie minimale und maximale Werte). Die untersuchten 68 ARA-Anlagen erhalten teils häusliche Abwässer mit wenig Industrieanteil, aber auch solche mit normalem bis grossem Industrieanteil. Die Zahlen sind der erwähnten Dokumentation entnommen.

Die an den Kläranlagen 1971–75 und 1975/1976 viermal jährlich ermittelten Schwermetallgehalte zeigen ein recht ähnliches Bild, was auch für neueste Untersuchungsergebnisse gilt. Die Gehalte sind im einzelnen recht unterschiedlich, je nachdem, ob es sich um Klärschlamm aus häuslichem Abwasser handelt oder um solchen mit normalem oder grossem Industrieanteil. Vielfach liegen die gefundenen Werte über den Richtwerten. Als eigentliche Problemstoffe gelten Cd, Zn, Cu, Ni, was aber nicht besagt, dass die übrigen in landwirtschaftlich genutzten Böden keine Schäden hervorrufen. Überdies können Schwermetalle und andere Schadstoffe auch durch Handelsdünger und Pflanzenschutzmittel in den Boden gelangen. Selbstverständlich können Metalle in dosierten Mengen auch nützlich sein. Auf die Bedeutung einer ausreichenden Co-Versorgung des Weidgrases ist eingangs (s.S. 361) bereits hingewiesen worden. Wird landwirtschaftlich genutztes Land über längere Zeit mit ARA-Klärschlamm gedüngt, so besteht Gefahr, dass der Boden früher oder später mit toxischen Schwermetallen übersättigt und schliesslich unbrauchbar werden kann. Die in Böden verschiedenster Art vor sich gehenden Umlagerungen und Anreicherungen von Metallen sind schwer vorzusehen und kaum beeinflussbar. Ein verseuchter Boden kann kaum je wieder in den ursprünglichen Zustand übergeführt werden. In der Sicht des Geochemikers sind solch irreversible Vorgänge gar nicht verantwortbar. Es müssen daher so rasch als möglich Verfahren entwickelt werden, um die Schwermetalle und weitere Schadstoffe aus dem Klärschlamm zu entfernen. Dieses «recycling» bedingt selbstverständlich einen erheblichen Forschungsaufwand und finanzielle Mittel. Einwände wie, die Metallgehalte seien zu gering, die Rückgewinnungsverfahren brauchten zu viel Energie, sind nicht stichhaltig. Langfristig gesehen stellt sich die Frage, ob wir das Risiko eingehen dürfen, unbesehen unser ohnehin rar gewordenes Agrikulturland mit Schadstoffen so zu verseuchen, dass weitere Verluste entstehen.

6. Lagerung von radioaktivem Abfall

Ein ernsthaftes Problem, mit dem sich Geochemiker und Geologen ganz allgemein vermehrt befassen sollten, stellt die sachgerechte Lagerung des radioaktiven Abfalles dar. Wenn wir schon von der Kernenergie

Tabelle 5: Klärschlamm-Analysen (nach [14]). Gehalte in ppm bezogen auf Trockensubstanz.

Metall	Auswertung Klärschlamm-Analysen 1971–75 Mittelwert	Bereich	Analysen 1975/76 Bereich	Richtwert	Stark erhöhter Gehalt, wenn Wert höher als
Cd	29 ppm	1–930	2–1095	30	40
Hg	7	1–61	< 1–57	10	15
Zn	2423	110–14180	700–10950	3000	4000
Cu	455	92–4855	98–4855	1000	
Ni	106	7–2139	4–2139	200	250
Pb	521	60–8550	90–8550	1000	
Cr	257	12–3955	5–5180	1000	1500
Co	23	2–1565	3–1760	100	150
Mo	9	2–83	2–38	20	30

profitieren, müssen wir auch gewillt sein, den bereits vorhandenen Abfall im eigenen Land zu lagern. Das Problem einer einwandfreien Lagerung von hochaktivem und schwach/mittelaktivem Abfall ist nach meiner Ansicht so rasch als möglich zu lösen. Konzepte gibt es genug, nützen aber wenig. Was bald vorliegen soll, sind wohlüberdachte, wissenschaftlich verantwortbare, technisch realisierbare Ausführungsprojekte. Jeglicher radioaktiver Abfall ist dauernd isoliert von der Biosphäre zu lagern. Beim hochaktiven Abfall muss diese Isolation über Tausende von Jahren gewährleistet bleiben.

Falls bereits die Pharaonen Kernkraftwerke betrieben hätten, so müssten wir heute noch deren hochaktiven Abfall kontrollieren! Von den verschiedenen vorgeschlagenen Lagerungsmöglichkeiten, z.B. Weltraum, Polareis, Seabed, kommt für die Schweiz kaum eine ernsthaft in Frage. Prüfwert bleibt jedoch die Lagerung in der «Geologischen Formation». Der Nicht-Geologe hält diese Art der Lagerung für fast ideal und problemlos. Der Erdwissenschaftler weiss aber, dass eine geologische Formation ein komplexes Gebilde ist. Gesteinskörper sind in mineralogischer, chemischer, textueller, struktureller und damit auch in mechanischer Hinsicht kaum je einheitlich, höchstens im Kleinbereich. Grössere Gesteinskörper weisen in wechselndem Masse Klüfte und Störungszonen auf, was die Wasserzirkulation ermöglicht. Die in der geologischen Formation zirkulierenden Wässer können Ionen, wie SO_4^{2+} , Cl^{1-} , führen; letztere weisen daher gegenüber Metallen, Glas und keramischen Körpern in unterschiedlichem Ausmass aggressive Eigenschaften auf. Konditionierter Abfall darf mit solchen Wässern nicht in Kontakt kommen. Vor dem Einrichten eines Lagers müssen all die verschiedenen mineralogischen und geologischen Parameter (wie Wasserdichtigkeit, Mineralbestand, Sorptions- und thermische sowie felsmechanische Eigenschaften, Einfluss der Strahlung, tektonische und seismische Stabilität) einer hierfür in Aussicht genommenen geologischen Formation sorgfältig ermittelt werden (siehe dazu z.B. [15]). Die Lagerung von radioaktivem Abfall hat zunächst in einem Zwischenlager zu erfolgen. Dieses muss kontrollierbar und der Abfall rückholbar sein. Am aussichtsreichsten halte ich eine gegen Wasser völlig abzudichtende und sabotagesichere Felskaverne, z.B. in einem Granit mit günstigen Parametern, wobei die dauernde Kontrollmöglichkeit sowie die Rückholbarkeit gewährleistet bleiben muss. Eine Kavernenlösung wird auch in einer kürzlich erschienenen Arbeit von *Hammond* [16] vorgeschlagen. An die Versenkung in einem Bohrloch wird kaum mehr ernsthaft gedacht. Ob anderseits ein Zwischenlager zu einem nicht mehr kontrollpflichtigen Endlager werden kann, sei hier nicht weiter diskutiert. Dies ist sehr fragwürdig, nicht zuletzt im Blick auf die denkbare Nutzung von niedriggradigen Lagerstätten nach dem Jahr 2000. Um späteren Abbau mineralischer Rohstoffe

nicht zu verunmöglichen, ist der Felsuntergrund frei von jeglicher radioaktiven Verseuchung zu halten. Die weiteren Studien und abklärenden Arbeiten, wie Versuchsbohrungen in geeigneten Gesteinen und Messungen zur Ermittlung der verschiedenen Gesteinsparameter, müssen zielstrebig vorangetrieben werden.

C. Schlusswort

Die Geochemie ist nach wie vor ein Wissensgebiet, das auf verschiedene Art und Weise gepflegt werden kann. Es bietet dem Erdwissenschaftler weiterhin Entfaltungsmöglichkeiten der verschiedensten Art. Interdisziplinär betriebene Geochemie kann meiner Ansicht nach in Zukunft noch Wichtiges zu Problemen beitragen, deren Bewältigung letztlich für das Überleben der Menschheit notwendig sein wird: besonders im Blick auf unsere Umwelt, Ernährung, Rohstoff- und Energiepolitik. Aus den vorangehend skizzierten Beispielen dürfte hervorgehen, wie komplex die Zusammenhänge bei Umweltproblemen sind. Oft fehlen in den einzelnen zu berücksichtigenden Disziplinen wichtige Grundlagen. In der Geochemie sind es neben gesicherten Gehaltsangaben genaue Vorstellungen über die Verbreitung, die Mobilität und den Kreislauf einzelner Elemente.

Bezüglich Basic Research in USA [17] wird über Umweltforschung u.a. gesagt: «Some of the major subjects demanding examination are the following: – Increase in the abundance of heavy metals in food crops and natural food chains as a result of direct deposition from the atmosphere and mobilization in soils due to acid precipitation.»

Rückblickend kann ich feststellen, dass in den Erdwissenschaften im Verlaufe der letzten 20 Jahre grosse Fortschritte erzielt wurden. Ich denke nur an die Vielzahl neuer Methoden und geochemischer Daten. Diese müssen mehr und mehr in Geochemischen Datenbanken gespeichert und international ausgetauscht werden können.

Am Ende meiner Lehrtätigkeit bin ich dankbar, auf eine erlebnisreiche und schöne Zeit zurückblicken zu können. Es war mir vergönnt, in verschiedenen Gebieten in- und ausserhalb der Schweiz, im Felde, über und unter Tage, in Stollen und Bergwerken sowie im Labor arbeiten zu dürfen. Das Suchen nach neuen Erkenntnissen mit Studierenden und Kollegen brachte mir viel Befriedigung. Ich hoffe, es sei mir vergönnt, Begonnenes noch zu einem guten Ende zu bringen. Meinen Kollegen, Mitarbeitern und Studenten beiderlei Geschlechts danke ich herzlich für die gute Zusammenarbeit. Der jungen Generation wünsche ich mit einem kräftigen «Glückauf» viel Erfolg für die weiteren Studien, insbesondere auch für solche interdisziplinärer Art. Gestatten Sie mir, mich mit einem Zitat aus einem Bergmannslied, das aus der Novelle «Heinrich von Ofterdingen» von Novalis stammt, zu verabschieden:

Der ist der Herr der Erde,
Wer ihre Tiefen misst,
Und jeglicher Beschwerde
In ihrem Schooss vergisst.

Wer ihrer Felsenglieder
Geheimen Bau versteht,
Und unverdrossen nieder
Zu ihrer Werkstatt geht.

Literaturverzeichnis

- 1 C.F. Schönbein: Annalen der Physik und Chemie von J.C. Poggendorff 25 (1838) (der ganzen Folge 121. Bd.), Leipzig, 280.
- 2 U. Siegenthaler und H. Oeschger: Science 199 (1978), 388.
- 3 N. Yamagata und I. Shigematsu: Int. Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, Sept. 7–12, 1970, Tokyo (preprint).
- 4 H.J. Gluskoter und P.C. Lindahl: Science, 181 (1973), No. 4096, 264.
- 5 W. Jutzi: Int. Solid Wastes and Public Cleansing, Association Journal (ISWA), Heft Dez. 1978/Jan. 1979 (4 Seiten). Red. EAWAG Dübendorf.
- 6 R. Rivar: Beilage zu KEBAG-Kehrichtbeseitigungs-AG Emmenspitz-Zuchwil, 8. Generalversammlung 1979, 31.
- 7 OCDE: Le mercure et l'environnement. Paris 1974.
- 8 J.-P. Vernet und R.L. Thomas: Eclogae geol. Helv. 65 (1972), 293.
- 9 H. Nelson et al.: Science 198 (1977), No. 4319, 820.
- 10 S.F. Bakir and 10 co-authors: Science 181 (1973), No. 4096, 230.
- 11 R. Zuber, E. Boway und W. Tschannen: Schweiz. landwirtschaftliche Monatshefte 49 (1971), 249.
- 12 EDMZ: Bericht der Arbeitsgruppe für Fragen des Motorenbenzins zuhanden des Eidg. Departementes des Innern. Juli 1976.
- 13 J. Schärer: Diss. ETH (Zürich), 1975, 5471.
- 14 Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene, CH-3097 Liebefeld-Bern: Dokumentation Informationstagung: Klärschlamm-Verwertung in der Landwirtschaft. 24.3.1977.
- 15 SNG: Die Lagerung radioaktiver Abfälle. Beiheft zum Bulletin 1978/3 der Schweiz. Natf. Ges., 39.
- 16 R. Ph. Hammond: American Scientist, 67 (1979) 146.
- 17 Ph. Handler: Science 204 (1979), No. 4392, 474.

Chromatin. Gene in der dritten Dimension*

Thomas Seebeck

Institut für Allgemeine Mikrobiologie der Universität Bern, Altenbergrain 21, CH-3013 Bern

Abstract

In the nuclei of eukaryotic cells, chromatin provides the structural framework for storage and processing of the genetic information. Biochemical analysis has revealed the presence of large amounts of a characteristic class of basic proteins, the histones, in association with DNA. Recent developments have lead to the concept of the nucleosome, a well defined complex of 8 histone molecules and 140 basepairs of DNA, as the structural building block of chromatin. The threads of nucleosomes can be wound into higher order structures, the solenoids. The continuous DNA molecule of each chromosome appears to be subdivided into many structural domains which are held together by a protein scaffold.

While so far mostly information on the structure of transcriptionally inactive chromatin has been obtained, current research centers around the structural changes occurring upon activation of previously silent genes.

Der Kern eukaryotischer Zellen fungiert als Speicher und Verarbeitungszentrum des Grossteils der genetischen Information. Diese ist in der Basensequenz der Desoxyribonukleinsäure (DNS) festgehalten. Die Fülle der Information, die zum Funktionieren einer Zelle (respektive eines Organismus) benötigt wird, bedingt eine entsprechend grosse Menge von Trägermaterial. So enthält der Kern einer menschlichen Zelle etwa 170 cm DNS (Molekulargewicht ca. $3 \cdot 10^{13}$ dalton), was ungefähr 5×10^9 Basenpaaren entspricht, die ihrerseits (minimal) einen Informationsgehalt von 10^{10} bits aufweisen. Diese Grössenordnungen machen deutlich, welche ungeheuren Mengen an Information der gene-

tische Apparat einer Zelle zu speichern und verarbeiten hat. Dazu gehört in erster Linie die Fähigkeit, dass entsprechende Gene jederzeit durch ein spezifisches Signal abgerufen, d.h. in eine präzise Ribonukleinsäure-Kopie transkribiert werden können. Andererseits müssen allfällig auftretende Schäden am genetischen Material (durch mutagene Agenzien beispielsweise) durch entsprechende Reparaturmechanismen erfasst und genauestens repariert werden können. In sich vermehrenden Zellen muss zudem von der gesamten DNS-Menge innert Minuten bis Stunden jeweils eine äusserst genaue Kopie hergestellt werden. Neuere Resultate weisen auch in zunehmendem Mass darauf hin, dass einzelne Abschnitte der DNS innerhalb des Genoms verschoben und zu neuen Kombinationen verknüpft werden können.

Das Verstehen der molekularen Mechanismen dieser zentralen biologischen Vorgänge stellt seit langem eine faszinierende Herausforderung für Naturwissenschaftler jeder fachlichen Couleur dar. Die experimentelle Strategie, die bis in jüngster Zeit dominierte, beruhte auf der Analyse von einzelnen Komponenten des genetischen Apparates nach ihrer teilweisen oder völligen Reindarstellung. So wurden beispielsweise anhand von gereinigten Enzymen und definierten Substraten tiefe Einblicke in die molekularen Mechanismen der DNS-Replikation [1–3], der RNS-Transkription [4] und zahlloser anderer Teilvorgänge im genetischen Apparat gewonnen. Diese Strategie hatte von Anfang an ihre Begrenzung darin, dass man sich bewusst war, dass die untersuchten molekularen Vorgänge im Zellkern höchstwahrscheinlich gerade nicht als Interaktion freier,

* Dieser Artikel beruht auf dem Habilitationsvortrag des Autors vor der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern im Juli 1979.

löslicher Moleküle stattfindet, so wie sie im Reagensglas untersucht wurden, sondern dass diese Vorgänge an Strukturen gebunden ablaufen und durch diese Strukturen massgeblich beeinflusst werden. Erst in neuester Zeit aber konnten Konzepte und Methoden entwickelt werden, die nun eine genauere Analyse dieser Strukturen erlauben.

Chromatin

Bereits sehr frühe biochemische Untersuchungen hatten gezeigt, dass die DNS im Zellkern nicht als nacktes Molekül vorliegt, sondern mit grossen Mengen von Protein komplexiert ist. Für diesen Komplex aus DNS und assoziierten Proteinen im Zellkern hat sich der aus der Histologie entlehnte Begriff «Chromatin» eingebürgert. Die Proteine des Chromatins wurden auf Grund ihres Löslichkeitsverhaltens willkürlich in zwei Hauptgruppen aufgeteilt, die Histone und die Nicht-Histon-Proteine.

Histone

Histone sind relativ kleine (Molekulargewichte zwischen etwa 11000 und 25000 dalton), stark basische Proteine, die nur im Chromatin vorkommen und dort etwa in gleichen Mengen wie die DNS vorliegen. Die Histone lassen sich etwas vereinfachend, in fünf elektrophoretische auftrennbare Typen unterteilen, die als Typen H1, H2A, H2B, H3 und H4 bezeichnet werden. Charakteristischerweise liegen sie in einem molaren Verhältnis von 0,5:1:1:1:1 vor. Die Sequenzanalyse von Histonen aus verschiedenen Tier- und Pflanzenspezies zeigte, dass die Histone H3 und H4 während der Evolution der Eukaryoten auffallend stark konserviert worden sind, das heisst, dass im Verlaufe von etwa 400 Millionen Jahren höchstens jeweils 1 % der Aminosäuresequenz verändert wird. Weiterhin stellte sich heraus, dass alle Histone jeweils eine Region aufweisen, die als globuläre, stark hydrophobe Domäne vorliegt, während die übrigen Teile des Moleküls stark basische, sehr flexible «Finger» bilden. Die Primärsequenz innerhalb der hydrophoben Domänen ist auch bei denjenigen Histontypen (H1, H2A und H2B) sehr strikte konserviert, die in den übrigen Teilen des Moleküls stärkere evolutionäre Divergenzen aufweisen als die extrem konservativen Histone H3 und H4 [5].

Nicht-Histon-Proteine

Diese zweite Gruppe der chromosomalen Proteine besteht aus zum grossen Teil noch undefinierten Proteinen, unter denen sich, unter anderen, sämtliche Enzyme und Regulationsproteine des Chromatins befinden. Struktur und Funktion des Grossteils dieser Proteine ist noch ungeklärt, aber neuere Resultate weisen darauf hin, dass einige dieser Proteine an der Genaktivierung beteiligt sind [6–8]. Einige weitere Nicht-Histon-Proteine

scheinen eine Gerüstfunktion beim Aufbau der Chromatinstruktur auszuüben (siehe unten).

Nukleosom

Ein erster Durchbruch zum Verständnis der Chromatinstruktur erfolgte 1974, als auf Grund biochemischer und elektronenmikroskopischer Beobachtungen das Konzept des Nukleosoms als Grundbaustein des Chromatins postuliert wurde [9, 10]. Dieses Modell, das dann in kurzer Folge durch eine Fülle von experimentellen Daten verifiziert und verfeinert wurde, ist in Abb. 1 dargestellt.

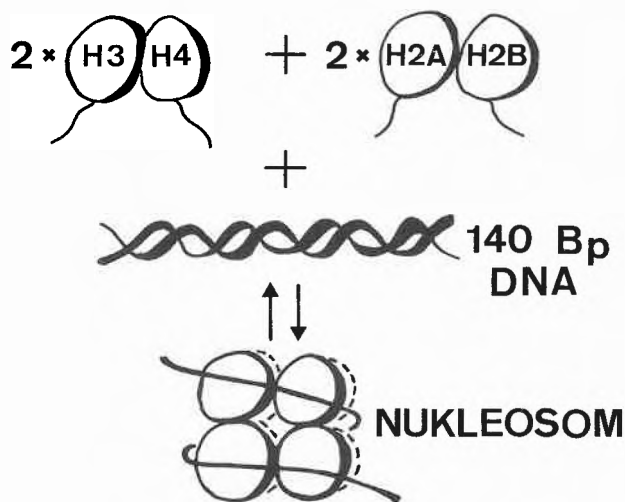


Abb. 1: Aufbau eines Nukleosoms. Jeweils zwei Dimere aus den Histonen H2A und H2B, respektive H3 und H4, bilden den Protein-Kern des Nukleosoms. Die Interaktion der Histone findet in den hydrophoben Domänen dieser Moleküle statt, während die flexiblen basischen Aminoenden zur Interaktion mit der DNS frei bleiben.

Um den Protein-Kern herum windet sich in einem genau definierten Verlauf ein DNS-Abschnitt von 140 Basenpaaren Länge.

Vier der fünf oben beschriebenen Histontypen, nämlich jeweils zwei Dimere aus den Histonen H3 und H4, bilden zusammen mit zwei Dimeren aus H2A und H2B den Protein-Kern des Nukleosoms. Diese Assoziation der Histone geschieht durch die Interaktion der hydrophoben Domänen der jeweiligen Moleküle, so dass ihre flexiblen, stark basischen Aminoenden (die «Finger») verfügbar sind, um die DNS zu binden. Um diesen Proteinkomplex herum windet sich ein Abschnitt des DNS Moleküls von jeweils 140 Basenpaaren Länge [11, 12]. Jedes Nukleosom wiederum ist durch einen freien DNS-Abschnitt von variabler Länge (ca. 20–80 Basenpaare) mit dem nächsten verbunden, so dass die Betrachtung im Elektronenmikroskop das Bild einer Perlenkette ergibt (siehe Abb. 1). Die Untersuchung des enzymatischen Abbaus der DNS im Chromatin mit einer unspezifischen Nuklease von *Mikrokokkus luteus* erbrachte den Nachweis dafür, dass die DNS zwischen den einzelnen Nukleosomen für Enzyme sehr gut zugänglich ist, d. h. in diesem Falle präferentiell abgebaut

wird, während die DNS die um den Proteinkern des Nukleosoms gewunden ist, vor enzymatischem Abbau geschützt ist (Abb. 3).

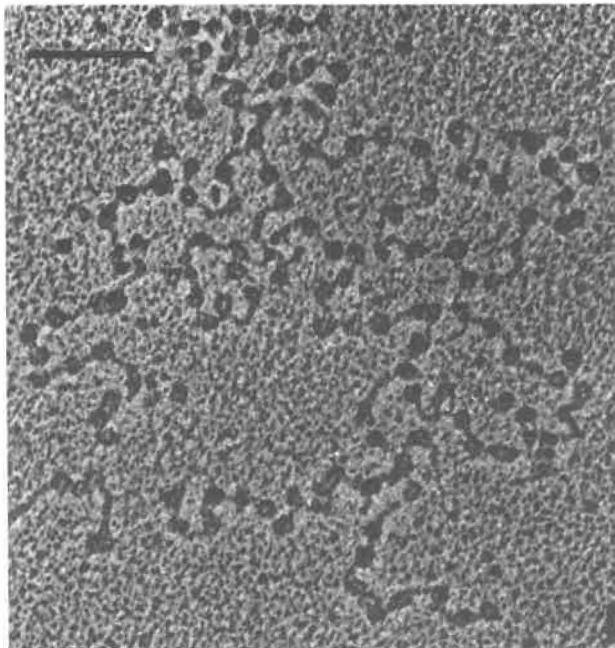


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Nukleosomen aus Rattenleber-Chromatin. Je nach den experimentellen Bedingungen liegen die Nukleosomenketten als Knäuel (diese Aufnahme) oder als ausgestreckte «Perlenschnüre» vor (schwarzer Balken = 0,1 μm).

Diese Nukleosomenstruktur des Chromatins wurde bei allen bisher untersuchten Eukaryoten, von der Hefe bis zum Menschen, in praktisch identischer Anordnung gefunden. Diese Anordnung von Histonen und DNS stimmt auch quantitativ gut mit den bereits vorher gefundenen relativen Mengen von DNS und Histonen überein. Die Ausnahme in diesem Bild ist Histon H1, das offenbar am Aufbau des Nukleosoms nicht beteiligt ist.

Solenoid

Mit der Etablierung des Nukleosoms als Strukturbaustein des Chromatins stellte sich naturgemäss die Frage nach allfälligen Strukturen höherer Ordnung. Elektronenoptische Analysen von Chromatin ergaben, dass die Ketten von Nukleosomen ihrerseits in regelmässige Strukturen aufgewickelt sein können, in der Form sogenannter Solenoide [12, 13] (siehe Abb. 4). Bei diesem Faltungsprozess ist nun auch das Histon H1 beteiligt, das als «Klammer» hilft, die Nukleosomenketten in der aufgefalteten Konfiguration zu halten.

Domänen

Sowohl die Struktur des Nukleosoms als auch diejenige des Solenoids erschienen mehr oder weniger ausschliesslich durch die Interaktion von DNS mit Histonen, und von Histonen untereinander bedingt. So stellte sich die

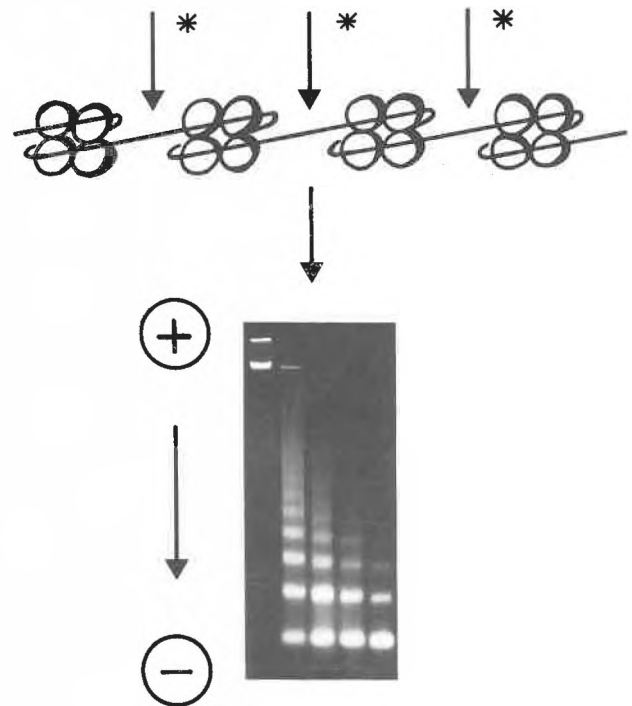


Abb. 3: Nukleasenverdauung von Chromatin A. Die DNS zwischen Nukleosomen (*) ist für Enzyme leichter zugänglich als diejenigen DNS-Abschnitte, die um die Nukleosomen gewunden sind. Wird Chromatin mit Mikrokoccus-Nuklease verdaut, so schneidet dieses Enzym die DNS also präferentiell zwischen den Nukleosomen. Dadurch entstehen DNS-Fragmente, deren Länge durch den Abstand zwischen zwei solchen Schnittstellen definiert ist. B. Die elektrophoretische Analyse der Grösse solcher DNS-Fragmente in Agarose-Gelen zeigt, dass neben Fragmenten, deren Grösse dem Abstand zwei benachbarter Schnittstellen entspricht (Monomeren), auch solche entstehen, die dem Abstand von weiter auseinanderliegenden Schnittstellen entsprechen (Di-, Tri- und höhere Oligomere). Die Kinetik einer solchen Verdauung zeigt zudem, dass zuerst vor allem höhere Oligomere herausgeschnitten werden, die dann mit zunehmender Zeitdauer zu kleineren Oligomeren und schliesslich zu Monomeren verdaut werden.

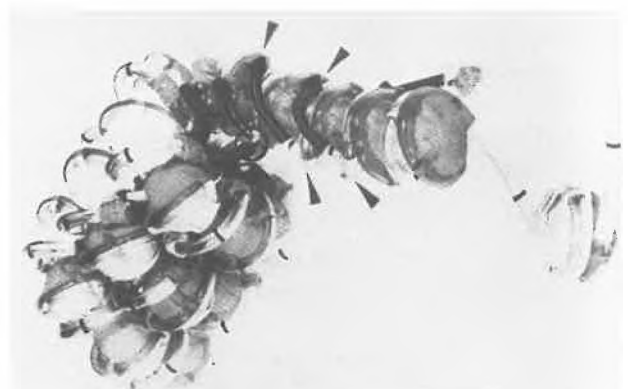


Abb. 4: Solenoid-Struktur (Räumliches Modell). Die Nukleosomen-Kette ist in Form einer regelmässigen Spirale aufgewickelt (ca. 5 Nukleosomen pro Umgang). Histonmoleküle vom Typ H1 liegen im Innern dieser Spirale, wo sie als «Klammern» dazu beitragen, die Nukleosomen in dieser Konfiguration festzuhalten (dunkle Pfeile). (Mit freundlicher Genehmigung der Cold Spring Harbor Press.)

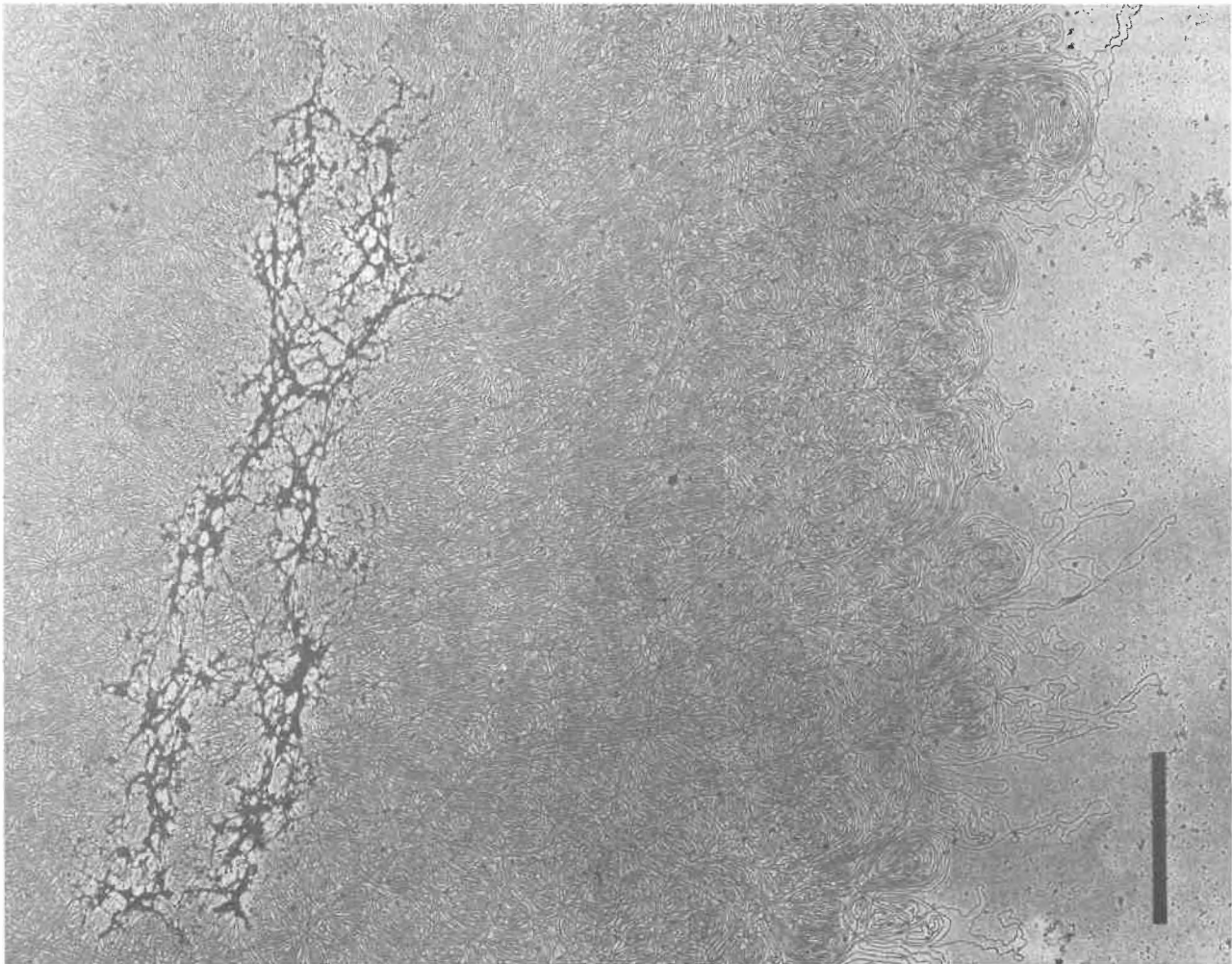


Abb. 5: Domänen des Chromatins. Diese elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt ein menschliches Chromosom (aus HeLa-Zellen), von dem sämtliche Histone und über 95% der Nicht-Histon-Proteine abgelöst worden sind. Deutlich zu sehen ist das verbleibende Proteingerüst, welches das sonst proteinfreie, kon-

tinuierliche DNS-Molekül in zahllosen Schlaufen zusammenhält. Jeweils eine solche Schlaufe wird als eine Domäne bezeichnet (schwarzer Balken = $2\text{ }\mu\text{m}$). (Mit freundlicher Genehmigung der MIT Press).

Frage, ob nicht grössere Abschnitte von Solenoiden ihrerseits in Strukturen höherer Ordnung gegliedert sein könnten und andererseits, ob Histone die einzigen chromosomalen Proteine darstellen, die massgeblich am Aufbau der Struktur beteiligt sind. Experimente, bei denen durch geeignete Bedingungen sämtliche Histone und der überwiegende Teil der Nicht-Histon-Proteine von intaktem Chromatin abgelöst wurden, zeigten, dass die DNS auch unter diesen Bedingungen nicht als freies Molekül vorliegt [14]. Vielmehr bildet der kontinuierliche DNS-Faden zahlreiche Schlaufen, die jeweils an ihrer Basis durch ein Protein-Gerüst (Scaffold) zusammengehalten werden (siehe Abb. 5). Die Grösse dieser Schlaufen, der Domänen, liegt in der Grössenordnung von 20000 bis 80000 Basenpaaren, d. h. etwa $12\text{--}60 \times 10^6$ dalton.

Abb. 6 gibt eine schematisierte Zusammenfassung einer vorläufigen Interpretation der strukturellen Hierarchie des Chromatins.

Genaktivierung

Eines der Ziele der Analyse von Chromatinstruktur und Genomorganisation ist das Verständnis der Vorgänge bei der Aktivierung oder Inaktivierung eines Gens. Die bisher angeführten Untersuchungen, die ja immer mit Gesamtchromatin ausgeführt wurden, ergeben zwar eine Vorstellung der durchschnittlichen Struktur von Chromatin, sagen aber nichts aus über die Struktur von Chromatin in der unmittelbaren Umgebung eines bestimmten Gens. In den meisten eukaryotischen Zellen aber sind mehr als 90% des Genoms inaktiv, d. h. nur eine sehr kleine Minorität aller Gene wird zu einem gegebenen Zeitpunkt transkribiert. Daraus folgt, dass die bisher untersuchten Chromatinstrukturen diejenigen genetisch inaktiver Abschnitte des Chromatins sind. Nun stellt sich natürlich die Frage nach möglichen Änderungen dieser Struktur, wenn ein Gen aktiviert wird, das heisst, wenn die entsprechende DNS transkribiert werden soll. Schon eine oberfläch-

liche Vorstellung von den räumlichen Gegebenheiten lässt eine Änderung der beschriebenen Chromatinstruktur bei der Genaktivierung für notwendig erscheinen: Der DNS-Strang, der die gewünschte Information trägt, ist mit einem komplementären Strang zu einer Doppelhelix verwickelt. Diese Doppelhelix ihrerseits windet sich etwa zweimal um sich selbst bei der Bildung eines Nukleosoms (der Chromatinabschnitt, der einem Gen äquivalent ist, umfasst etwa 10 bis 20 Nukleosomen). Die Nukleosomenketten ihrerseits sind eng zu einem Solenoid aufgewickelt, das seinerseits in einzelne Domänen gefaltet ist (siehe auch Abb. 6). Es ist schwierig zu sehen, wie ein RNA-polymerase-Molekül, das etwa die Grösse eines Nukleosoms hat, in einer solch vielfach gewundenen Struktur einen einzelnen DNS-Strang finden und dann transkribieren kann.

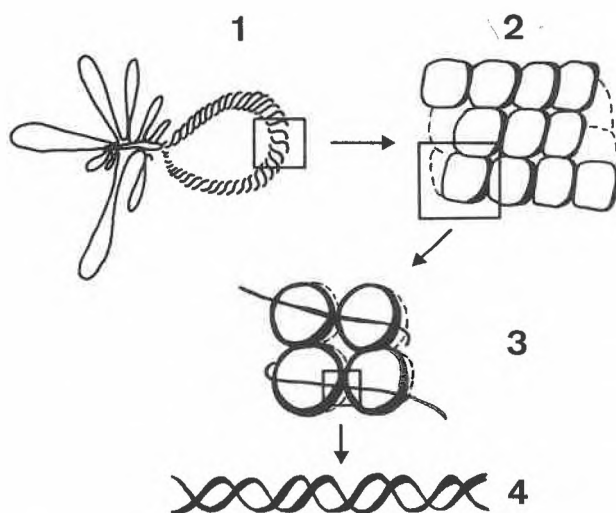


Abb. 6: Schema der Strukturhierarchie des Chromatins.

1. Ein Chromosom enthält ein einziges, kontinuierliches DNS-Molekül, das durch einen Komplex von Gerüst-Proteinen (den Scaffold) in Form zahlreicher Schlaufen, den Domänen, zusammengehalten wird.

2. Diese Domänen liegen im Chromatin in der Form von Solenoiden vor. Diese bestehen aus spiralförmig aufgewundenen Ketten von Nukleosomen.

3. Ein Nukleosom setzt sich aus einem Kern von Histonen und einem darum gewundenen Abschnitt des DNS-Moleküls zusammen. Die einzelnen Nukleosomen sind durch freie Abschnitte des DNS-Moleküls miteinander verbunden.

Die Frage nach einer möglichen Änderung der Chromatinstruktur als Teiloperation der Genaktivierung wird im Moment sehr intensiv bearbeitet. Der allgemeine Konsens ist der, dass die Struktur zumindest in der unmittelbaren Umgebung eines Gens bei dessen Aktivierung geändert wird, so dass das Gen für die RNA-polymerase, wie auch für andere Enzyme, leichter zugänglich und als «aktiv» erkennbar wird. Die genaue Natur dieser Konfigurationsänderungen sind

aber im Moment erst in ihren Umrissen erkennbar und sind höchstwahrscheinlich das Endergebnis des Zusammenspiels zahlreicher, ihrerseits wieder fein verknüpfter Regelfunktionen. Bereits aber ist klageworden, dass die Aktivierung eines Gens nicht in einem Schritt vor sich geht, sondern dass die dazu notwendigen Strukturänderungen im Chromatin über mehrere Schritte verlaufen, die jeweils wieder einzeln reguliert werden können. Als repräsentatives Beispiel dafür sei die Aktivierung des Ovalbumin-Gens beim Huhn angeführt. Dieses sekretorische Protein wird beim geschlechtsreifen Huhn in den Zellen des Eileiters gebildet. Im Chromatin der sekretorischen Zellen des Eileiters junger Hühnchen liegt das Ovalbumin-Gen in der Struktur eines inaktiven Gens vor. Wird das Ovalbumin-Gen durch die Gabe von Östrogen induziert, so verändert sich als erste Antwort auf die Hormongabe die Chromatinstruktur des Ovalbumingens dergestalt, dass es nachher in seiner aktiven Konfiguration vorliegt. Erst nach dieser Konformationsänderung kann die entsprechende messengerRNA transkribiert werden. Wird im jetzigen Zeitpunkt die Hormonbehandlung abgesetzt, so hört die Transkription von messengerRNA wieder auf, das Ovalbumin-Gen bleibt aber in seiner aktiven Konformation. Wird später wieder Östrogen verabreicht, so beginnt die Synthese der entsprechenden messengerRNA ohne Verzögerung, weil das Gen bereits in der aktiven Konformation vorliegt. Die molekularen Vorgänge dieser Genaktivierung sind noch unbekannt, aber Resultate aus anderen Systemen deuten darauf hin, dass eine Gruppe der Nicht-Histon-Proteine, die sogenannten High-mobility-group proteins an der Konformationsänderung beteiligt sein könnten. Ganz grundsätzlich stellt sich aber auch die Frage, ob das einzelne Gen die Regulationseinheit darstellt, oder ob grössere Chromatinabschnitte jeweils durch das gleiche Signal aktiviert werden können. Ganz neue Befunde deuten darauf hin, dass eventuell die einzelnen Domänen solche Regulationseinheiten darstellen könnten, die als Antwort auf ein entsprechendes Signal als Ganzes vom inaktiven in den aktiven Zustand «umkippen» können [15, 16].

Schlussfolgerungen

Die Untersuchung der Struktur des Chromatins und ihres Einflusses auf die Regulation der genetischen Aktivität steckt heute noch in den Anfängen. Doch schon die blosse Existenz von definierten Strukturen verschiedener Ordnung im eukaryotischen Chromatin und deren Veränderung in Abhängigkeit von der Gen-Aktivität hat bereits zu einer wichtigen Folgerung geführt: Dazu nämlich, dass Strukturen von zentraler Bedeutung sind für die Regulation und den Ablauf der genetischen Informationsverarbeitung. Dieser Erkenntnisschritt führt nun hinaus über das bislang dominierende Konzept von Jacob und Monod, in welchem genetische Regelvorgänge prinzipiell als Summen

von Interaktionen löslicher, frei miteinander reagierender Moleküle betrachtet werden. Dieses Konzept war im Verlauf der Jahre in verschiedenen prokaryotischen Systemen experimentell bestätigt worden. Trotzdem drängte sich der Schluss auf, dass die molekularen Vorgänge der genetischen Regulation, zumindest bei den Eukaryoten, gerade nicht durch die Interaktion freier Moleküle stattfindet, sondern dass all diese Vorgänge an Strukturen ablaufen und durch diese massgeblich beeinflusst werden. Dies schaffte nun Raum für die Annahme, dass das Jacob-Monod Konzept zwar in einigen Spezielfällen aus dem prokaryotischen Bereich zur völligen Beschreibung der Regelvorgänge hinreichend ist, dass aber beim überwiegenden Teil solcher Steuerungsprozesse der Einfluss der Strukturen nicht vernachlässigt werden darf.

Welcher Art diese Einflüsse sind und wie solche, komplexere Regulationsvorgänge ablaufen, darüber werden uns hoffentlich die Forschungsarbeiten der nächsten Jahre vermehrt Auskunft geben können.

Referenzen

- 1 A. Kornberg: DNA Synthesis, Freeman & Co, San Francisco 1974.
- 2 R. Sheinin, J. Humbert und R. E. Pearlman: Ann. Rev. Biochem. 47 (1978) 277.
- 3 R. Schekman, A. Weiner und A. Kornberg: Science 186 (1974) 987.
- 4 R. Losick und M. Chamberlin: RNA Polymerase. Cold Spring Harbour 1976.
- 5 C. von Holt, W. N. Strickland, W. F. Brandt und M. S. Strickland: FEBS Lett. 100 (1979) 201.
- 6 G. D. Kuehn, H. U. Affolter, V. J. Atmar, T. Seebeck, V. Gubler und R. Braun: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 76 (1979) 2541.
- 7 B. W. O. Malley, H. C. Towle und R. J. Schwartz: Ann. Rev. Genetics 11 (1977) 239.
- 8 S. Weisbrod und H. Weintraub: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 76 (1979) 630.
- 9 A. L. Olins und D. E. Olins: Science 183 (1974) 330.
- 10 R. D. Kornberg: Science 184 (1974) 868.
- 11 J. T. Finch, L. C. Lutter, D. Rhodes, R. S. Brown, B. Rushton, M. Levitt und A. Klug: Nature 269 (1977) 29.
- 12 A. Worcel: Cold Spring Harbour Symposium 42 (1977) 313.
- 13 J. T. Finch und A. Klug: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 73 (1976) 1897.
- 14 K. W. Adolph, S. M. Cheng und U. K. Laemmli: Cell 12 (1977) 805.
- 15 A. Royal, A. Garapin, B. Cami, F. Perin, J. L. Mandel, M. Le Meur, F. Brégégère, F. Gannon, J. P. Le Pennec, P. Chambon, P. Kourilsky: Nature 279 (1979) 125.
- 16 C. Wu, P. M. Bingham, K. J. Livak, R. Holmgren und S. R. Elgin: Cell 16 (1979) 797.

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.

Über Oxidhydroxide des Mn(IV) mit Schichtengitter.

5. Mitteilung: Stöchiometrie, Austauschverhalten und die Rolle bei der Bildung von Tiefsee-Mangankonkretionen *

Rudolf Giovanoli ** und Rudolf Brütsch

Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bern,
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

Abstract

The synthesis, chemical analysis and reactions in hot diluted acid as well as ion exchange with Cu, Co, Ni, Zn, Ca and Mg of Na-10 Å-Manganate ($\triangle$ synth. Buserite) and of Na-7 Å-Manganate ($\triangle$ synth. Birnessite) confirm that both groups of compounds consist of 2-dimensional anionic manganate main layers with vacancies. For compensation there are cation positions in the intermediate layers which are exchangeable. The marked preference for transition metal ions like Cu, Co, Ni, Zn leads to stabler varieties within both groups compared with the Ca-, Mg-, and Na-varieties. Parallel experiments with synthetic psilomelane show a qualitative similarity between the two groups investigated and so-called "todorokite" of natural origin while synthetic psilomelane does not react with HNO₃. The proposed tunnel

structure similar to the psilomelane lattice can therefore be discarded for the buserite group and we conclude that "todorokite" is the misnomer for a mineral association of the buserite group with other Mn minerals and admixtures. The results explain the existence and the formation of two types of deep-sea nodules and nodule forming material.

1. Einleitung

Die Verbindungsgruppe der 10 Å-Manganate ist seit 1945 bekannt und weist ausgesprochene Ionenaustauscher-Eigenschaften auf [1–3]. Wir haben über die Bevorzugung der Übergangsmetall-Kationen beim Austausch früher hingewiesen und die dabei eintretende Stabilisierung des Gitterbaus hervorgehoben [4]. Wir gehen – wie unsere Vorgänger [1–3] – davon aus, dass 2dimensional ausgedehnte Manganat-Anionschichten

* Eingegangen am 7. September 1979

** Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. R. Giovanoli, Anorg.-chem. Institut der Universität Bern, Postfach 140, CH-3000 Bern 9

zwecks Ladungskompensation Zwischenschichten einschliessen, deren Kationen austauschfähig sind. Da das Gitter wesentlich von H-Brückenbindungen zusammengehalten wird, fällt es beim Suspendieren in wässrigem saurem Milieu auseinander.

Inzwischen ist vorgeschlagen worden, das früher beschriebene Mineral «Todorokit» [5] sei mit der Gruppe der 10 Å-Manganate identisch, und es sei nebst « δ -MnO₂» Hauptbestandteil von Manganknollen der Tiefsee. Es müsse eine Tunnelstruktur ähnlich derjenigen der Kristallart Psilomelan aufweisen [6]. Die Psilomelan-Struktur wurde durch Einkristall-Röntgenmethoden vollständig aufgeklärt [7].

Wir bezeichnen, dem Beschluss der Nomenklaturkommission der IMA folgend, die 10 Å-Manganate als Buserit-Gruppe. Ihre Entwässerungsprodukte, die 7 Å-Manganate, nennen wir Birnessit-Gruppe. Damit finden wir Anschluss an die von uns 1969 vorgeschlagene einfache Klassifikation dieser Verbindungen [8].

Es gibt eine Varietät beim synthetischen wie beim natürlichen Birnessit, die in der Stapelfolge der Anionenschichten gestört ist, was sich im systematischen Fehlen der Basis- und der Pyramidenreflexe im Röntgendiagramm äussert. Diese Varietät nennen wir turbostratisch (englisch «random stacked»); Arrhenius [9] zieht den Namen «Z Disordered» vor. Daneben findet leider die ganz unsinnige Bezeichnung « δ -MnO₂» wieder Verwendung. Turbostratischer Birnessit ist jedoch keine Modifikation der [MnO₂] und besitzt auch gar nicht diese Stöchiometrie. Schliesslich gibt es auch noch den überflüssigen Mineralnamen «Vernadit» [10] dafür.

In der ältesten wie in der gegenwärtigen mineralogischen Literatur existiert ein Mineral namens «Ranciéit» nach der Mine von Rancié in den Pyrenäen. Dies ist wiederum ein Gemenge wechselnder Anteile von Buserit und Birnessit.

Aus diesen knappen Ausführungen erhellt bereits, dass die ungeheure Konfusion auf dem Gebiet dieser zwei Verbindungsgruppen semantischer, nicht sachlicher Herkunft ist. Nachstehend teilen wir neue Analysen- und Versuchsergebnisse mit, welche die Strukturvorstellungen von 1945 [1–3] vollumfänglich bestätigen. Schliesslich stellen wir strukturtreue Idealformeln für die Buserit- und die Birnessitgruppe auf.

2. Experimentelles

Präparate

Na-Buserit Na₄Mn₁₄O₂₇·21H₂O wurde nach [4] hergestellt. Durch Trocknen über P₂O₅ im Vakuum von einigen Torr erhielten wir Na-Birnessit Na₄Mn₁₄O₂₅·9H₂O. Durch Suspendieren von Na-Buserit bzw. Na-Birnessit in Cu-, Zn-, Cd-, Pb-, Ca-, Ag- und Mg-Nitrat-Lösung (1 g feuchte Substanz in 1 l 0,01-M Lösung) während 7 Tagen unter Umrühren bei ZT versuchten wir den Buserit bzw. Birnessit am jeweiligen Me zu sättigen. Andere Versuchsreihen mit Stehenlassen der Suspension über 24 Std. bei ZT und ohne Rühren, mit 0,1-M Lösung, dienten zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit. Die zu analysierende Substanz wurde jeweils abzentrifugiert und 6mal mit Wasser ausgewaschen.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit 1 g feuchtem Na-Buserit in 1 l Lösung ausgeführt, die jeweils 0,01-M an folgenden Kationen war: Mg + Ca; Mg + Ca + Co; Mg + Ca + Co + Ni; Mg + Ca + Co + Ni + Zn; Mg + Ca + Co + Ni + Zn + Cu. Zum Vergleich mit den Syntheseprodukten diente ein Mineral der Bezeichnung «Todorokit (Ambollas)». Um schliesslich eine Verbindung mit der vorgeschlagenen Tunnelstruktur in reiner Form zum Gegenvergleich verwenden zu können, synthetisierten wir gemäss Angaben von Wadsley Psilomelan im Bombenrohr (200 mg Barium-Birnessit + 40 mg BaCl₂·2H₂O + 5 ml H₂O; 7 Tage, 200°C).

Röntgen- und Elektronenmikroskopische Verfahren: Siehe [4]. Zusätzlich verwendeten wir ein Röntgenspektrometer KEVEX 5100 sowie einen Raster-Zusatz Hitachi 5010T zwecks Prüfung der einzelnen Kristalle direkt im Elektronenmikroskop auf eingebaute bzw. herausgelöste Kationen. Durch Eichen war eine halbquantitative Arbeit möglich.

Analysenmethoden und Thermogravimetrie: Siehe [4].

Titration mit Säure

Feuchter Me-Buserit von ca. 14 mMol [Mn]_{total} wurden in 50 ml 0,05-M HNO₃, welche 0,1-M an NaNO₃ war, suspendiert. Der pH-Verlauf wurde unter dauerndem Rühren gemessen. Zum Vergleich wurden 1,4 g «Todorokit (Ambollas)» zwecks Beseitigen des CaCO₃ mit 170 ml 0,1-M HAc während 10 Min. durch Ultraschall behandelt. Nach Auswaschen wurden 1,1 g Trockensubstanz von 10 mMol [Mn]_{total} in 36 ml obgenannter Säure suspendiert.

Reaktion im Säureüberschuss

Feuchter Me-Buserit wurde in 25 ml 2-M HNO₃ bei 72–82°C unter Rückfluss gehalten. Das Verhältnis [H⁺]:[Mn]_{total} betrug ca. 20. Parallele Versuche erfolgten mit «Todorokit (Ambollas)» sowie mit synthetischem Psilomelan.

3. Ergebnisse

Tabelle 1: Analysenbefunde

	Atom- verhältnis Me/Mn	Oxydations- grad	Glühverlust in % des entsprechen- den Birnessits (24 h/600°C)
Na-Buserit	0,305	1,803	7,85
Cu-Buserit	0,252	1,876	16,0
Zn-Buserit	0,163	1,843	21,0
Co-Buserit	0,179	1,815	nicht bestimmt
Ni-Buserit	0,182	1,871	18,9
Ca-Buserit	0,143	1,740	13,8
Mg-Buserit	0,129	1,684	nicht bestimmt

Aus der Tabelle 1 der Analysenbefunde geht hervor, dass zwar je nach eingebautem Ion die Einbaureate schwanken kann; die Einzelmessungen der drei letzten Jahre ergaben zudem eine gewisse Schwankung auch für jeden einzelnen Ansatz. Trotzdem fällt ein Sättigungswert auf, der nicht überschritten wird.

Die *thermoanalytischen Ergebnisse* sollen aus Raumgründen nur am Zink-7 Å-Manganat (Zn-Birnessit) erläutert werden (Abb. 1).

Zwischen 100 und 200°C zeigt das Massenspektrometer H₂O an, welches demnach eher schwach gebunden ist. Weiteres Wasser, welches wohl koordinativ gebunden oder OH⁻-Wasser ist, geht bis ca. 600°C weg. Zwischen 400 und 500°C zerfällt der Gitterbau unter

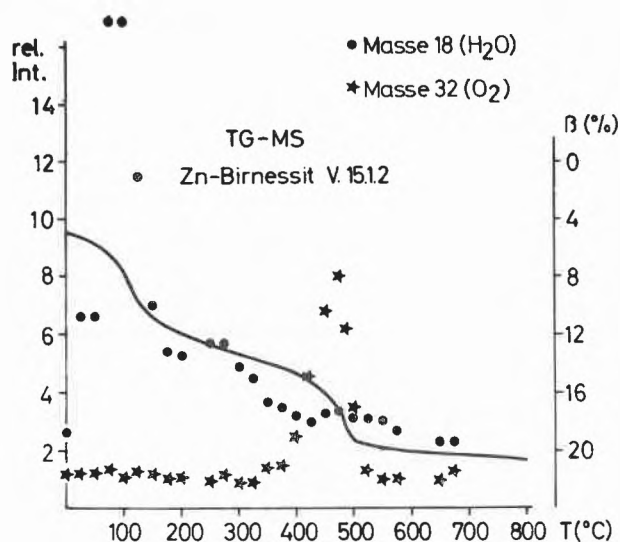


Abb. 1: TG-MS-Diagramm für synthetischen Zink-Birnessit.

Abgabe von O_2 . Entsprechende Thermo-Röntgenbeugungsdiagramme bei gleichen Bedingungen zeigen als Produkt bei ca. $600^\circ C$ eine Hausmannit-Typ-Phase an, zweifellos eine feste Lösung von Mn_3O_4 mit $ZnMn_2O_4$. Die Gesamtreaktion ist demnach unter Beizug der Analysenergebnisse für Zink-Birnessit folgendermassen zu formulieren:

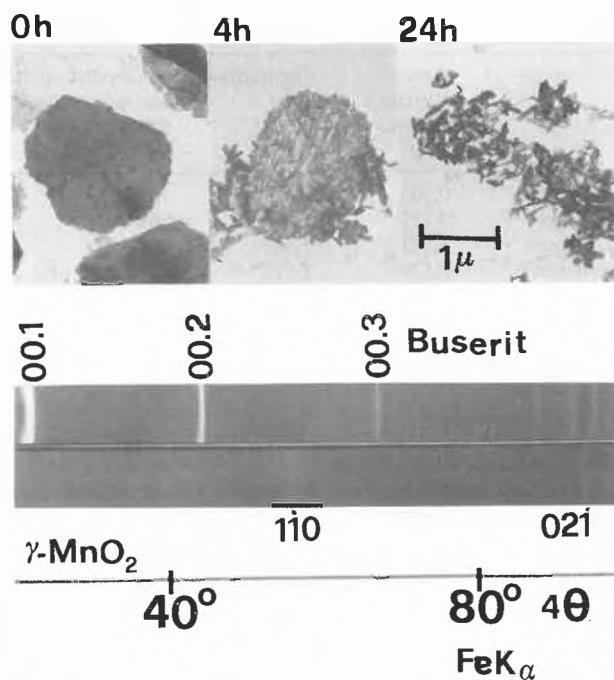
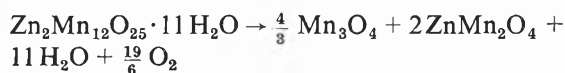


Abb. 2: Morphologie und Röntgendiagramm zum Verhalten von synth. Ca-Buserit beim Kochen in 2 N HNO_3 . a) Ausgangsprodukt, b) nach 4 Std., c) nach 1 Tag. Darunter Röntgendiagramm des Ausgangsprodukts und des Produkts nach 1 Tag. Der 021- und, schwächer, der 110-Reflex von γ - MnO_2 werden bemerkbar.

Gewichtsverlust ber. 21,6%, gemess. 20,0%
Mn ber. 47,5%, gef. 51,0%; Zn ber. 9,5%, gef. 9,4%
Oxydationsgrad O : Mn = 1,82 (ber.) bzw. 1,92 (gemess.)

Verhalten in Säure

Abb. 2 zeigt den vollständigen Zerfall des Gitterverbands von Ca-Buserit in heisser 2N Säure innert Stunden, und den Beginn der Keimbildung von γ - MnO_2 nach etwa einem Tag. Abb. 3 dagegen illustriert, dass synthetischer Psilomelan auch nach tagelangem Kochen am Rückfluss weder morphologisch noch im Röntgendiagramm Veränderungen aufweist. Abb. 4 schliesslich belegt, dass das Verhalten des sog. «Todorokits» aus Ambollas zwar zeitlich langsamer, aber sonst identisch mit dem des Ca-Buserits ist. In der Anfangsphase zeigt die Elektronenbeugung verstärkte reziproke Gitterstreifen («Streaks»), vgl. Abb. 3c. Dass die Keimbildung des γ - MnO_2 erst so spät einsetzt, hat mit dem beträchtlichen Gehalt dieses Materials an

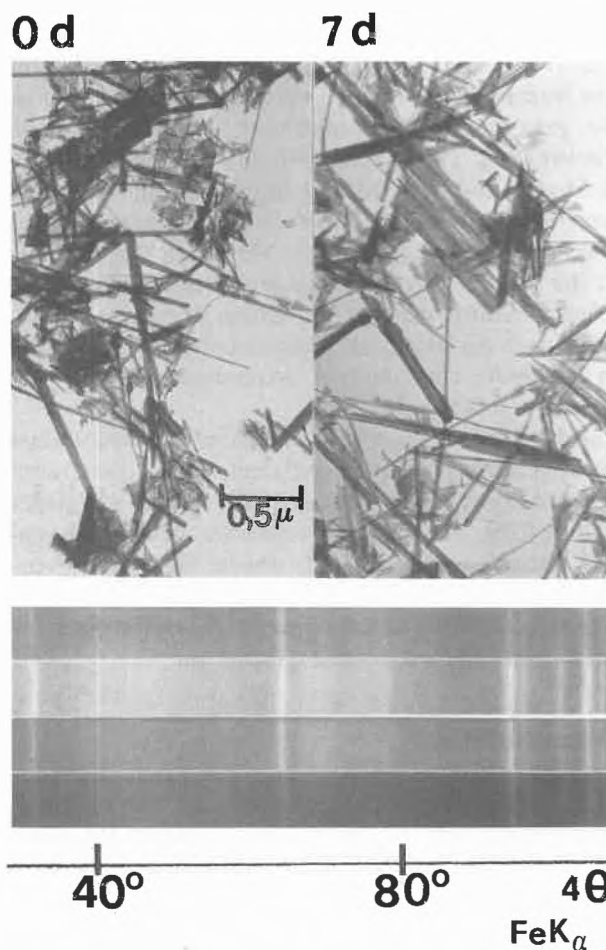


Abb. 3: Analoges Befund an synthetischem Psilomelan, zum Vergleich mit Abb. 2. Links Ausgangsprodukt, rechts nach 7 Tagen. Darunter Röntgendiagramme nach 0, 1, 3 und 7 Tagen. Die intensivsten Reflexe sind 200 bei $4\theta = 32,2^\circ$, 400 bei $65,1^\circ$, 112 bei $95,4^\circ$ und 312 bei $105,7^\circ$.

Quarz und Tonmineralen zu tun; wir haben mehrmals die Keim-blockierende Wirkung durch diese Verbindungen beobachtet. Im Ausgangsprodukt und der Anfangsphase des «Todorokit»-Versuchs in Säure (Abb. 3f) kann man ausser dem Quarz auch Calcit bemerken.

Schlussfolgerungen

Die Analysenergebnisse für Buserit und Birnessit lassen sich durch die folgende, ursprünglich von Allmann [11] für die Hydroxidsalze eingeführte, strukturtreue Formel deuten:

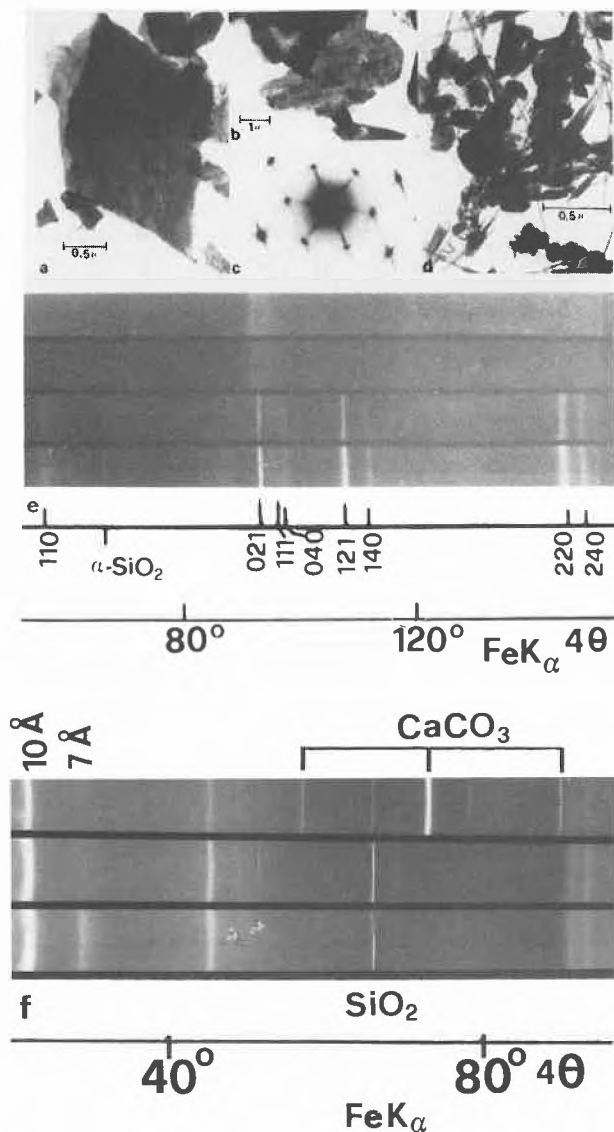
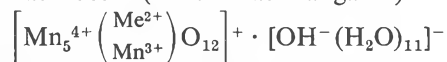
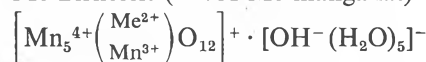


Abb. 4: Verhalten von «Todorokit» aus Ambollas in 2N HNO₃. a) Ausgangsprodukt; b) beginnender Zerfall der Plättchen; c) Reziproke Gitterstreifen in der Feinbereichselektronenbeugung (zu b); d) Keimbildung von γ -MnO₂ in Form gedrungener Prismen; e) Röntgendiagramme (hinterer Teil mit den γ -MnO₂-Reflexen); f) Anfangsphase des Zerfalls im Röntgendiagramm (vorderer Teil mit dem 10 Å-Reflex und seiner 2. und 3. Ordnung sowie dem im Laufe der Reaktion auftretenden und zuletzt wieder verschwindenden 7 Å-Reflex).

Me-Buserit (= 10 Å-Me-manganat)



Me-Birnessit (= 7 Å-Me-manganat)



Dabei gibt die vordere Klammer den Inhalt der prinzipiell unendlichen Anionschichten wieder; ihre positive Überschussladung stammt vom Inhalt der runden Klammer. Dies bedeutet, dass jede 6. Mn-Position vakant ist, und dass sich dafür darüber und darunter je eine Mn- bzw. Me-Position befindet. Die hintere eckige Klammer gibt den Inhalt der Zwischenschichten wieder. Die beiden Manganate unterscheiden sich durch eine zusätzliche Lage von schwach gebundenem Hydratwasser. Eine schematische Darstellung der Verwandtschaft von Mn(OH)₂ mit Brucit-Typ und 10 Å- bzw. 7 Å-Manganat ist in Abb. 5 wiedergegeben.

Dies alles unterstellt Sättigung des Schichtgittermanganats; diese braucht nicht immer erreicht zu sein: die zwei Verbindungsgruppen sind notwendigerweise nichtstöchiometrisch, und unsere Formeln sind Idealformeln.

Bei mehreren angebotenen Kationen zeigt das 10 Å-Manganat eine klare Bevorzugung in der Reihenfolge: Cu, Co, Zn, Ni, Na, Ca, Mg. Nicht alle untersuchten Kationen stabilisieren die 10 Å-Manganat-Struktur; so war mit Ag⁺ nur das 7 Å-Manganat herstellbar. Die Austauschreaktionen und die Rückflussversuche mit Säureüberschuss ergeben, dass 1. der Austausch beim 10 Å-Manganat bedeutend rascher als beim kompakteren 7 Å-Manganat verläuft; 2. dass das als «Todorokit» bezeichnete Mineral sich nicht so total inert verhält wie der synthetisierte Psilomelan, sondern wie ein Schichtgitter-Manganat; 3. dass daher das Postulat einer Tunnelstruktur [6] sehr fraglich ist.

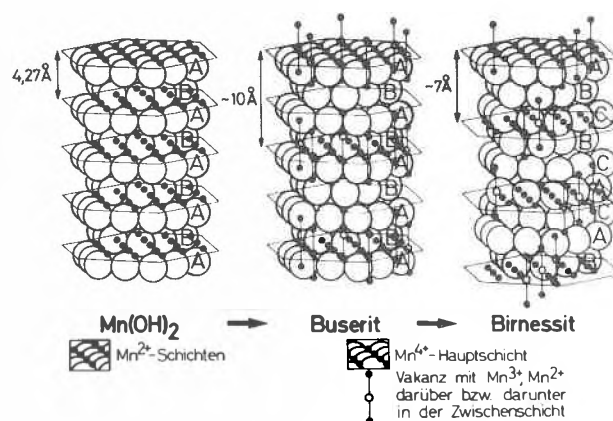


Abb. 5: Schematische Darstellung der Gitterverwandtschaft von Mn(OH)₂ [links], aus dem durch Oxydation in alkalischer Suspension das 10 Å-Manganat-Gitter und beim Entfernen einer Schicht Wasser schliesslich das 7 Å-Manganat-Gitter entsteht. Das 10 Å-Manganat [Mitte] weist als einziges dieser Gitter die hervorragende Austauschfähigkeit für Übergangsmetall-Kationen, besonders Cu, Ni, Co, Zn auf.

Für die Chemie der Böden folgt aus den Ergebnissen, dass die Schichtgitter-Manganate den Haushalt der Übergangsmetall-Kationen ebenso regulieren können wie die im Bau verwandten Tonminerale den Na- und K-Haushalt steuern.

Schliesslich ergibt sich unter Anwendung der Ergebnisse von *V. Marchig* [12], *P. Halbach* [13] und *D. Heye* [14], dass nur das 10 Å-Manganat befähigt ist, an technisch wichtigen Metallen reiche Konkretionen zu bilden, im Gegensatz zum turbostratischen Birnessit. Daraus erklären sich zwangslos die bisherigen Daten über Topographie der Fundorte, Wachstumsunterlage der Konkretionen, Zusammensetzung und Kristallographie der Konkretionen, wie sie unabhängig von uns [15] *A. Usui* kürzlich zusammengefasst hat [16]: Aus den Interstitial-Lösungen der obersten 10 cm des Meeres-Sedimentes können infolge des tiefen Redox-potentials mobilisierte Übergangsmetalle – mit Ausnahme des Eisens – zudiffundieren und die 10 Å-Manganate entweder stabilisieren, oder überhaupt erst bilden. Auf vulkanischer Unterlage bilden sich andere Konkretionen, welche weder 10 Å-Me-manganate noch die strategisch interessanten Metalle Cu, Co, Ni, Zn enthalten (Abb. 6).

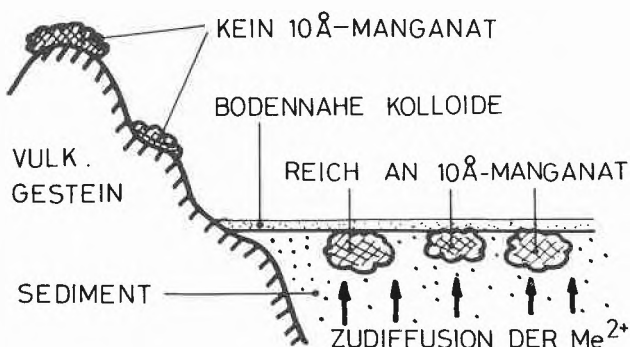


Abb. 6: Schematische Darstellung zur Manganknollenbildung (Nach Heye, Marchig und Halbach). Aus bodennahen, kolloidreichen Suspensionen können Krusten auf vulkanischem Gestein aufwachsen; diese enthalten turbostratischen Birnessit, aber weder das austauschfreudige 10 Å-Manganat noch die ökonomisch interessanten Metalle Cu, Co, Ni, Zn. In Sedimenten liegende Knollen können dagegen je nach Strömungsverhältnissen und Zudiffundieren der Me^{2+} einerseits Schichten aus turbostratischem Birnessit und andererseits Schichten aus Me-10 Å-Manganat bilden. Nur diese Knollen sind reich an interessanten Me-Kationen. Diese Befunde stehen mit unseren synthetischen Produkten und deren Verhalten in vollständiger Übereinstimmung.

Verdankungen

Eie Autoren sind Frau Dr. *E. A. Perseil* (Paris) für wertvolle Anregungen und für die Beschaffung des «Todorokits» verbunden. Den Professores *W. Stumm* (Dübendorf), *P. Halbach* (Clausthal-Zellerfeld), *G. Arrhenius* (La Jolla, Cal.) und *R. G. Burns* (Cambridge, Mass.) danken wir für hilfreiche Diskussionen. Ferner danken wir Frl. *E. Ettinger*, Frl. *Ch. Coullery*, Frau *Ch. Zahnd*, Herrn *D. Diem* und Herrn *B. Trusch* für technische Unterstützung, und Herrn *B. Balmer* für die Synthese des Psilomelans. Dem Schweizerischen Nationalfonds danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 *W. Marti*: Doktordissertation, Bern 1944
- 2 *W. Feitknecht* und *W. Marti*: *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 129, 149.
- 3 *W. F. Cole*, *A. D. Wadsley* und *A. Walkley*: *Trans. Farad. Soc.* 92 (1947) 133 (zur Verbindungsgruppe selber), und *A. D. Wadsley*: *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1782 (über das Ionenaustauschvermögen).
- 4 *R. Giovanoli*, *P. Bürki*, *M. Giuffredi* und *W. Stumm*: *Chimia* 29 (1975) 517.
- 5 *T. Yoshimura*: *Japan. J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Sapporo, Ser. 4* (1934) 289.
- 6 *R. G. Burns* und *V. M. Burns*: *Phil. Trans. R. Soc. London A.* 286 (1977) 283. – Vorgetragen: 10th Int. Geol. Congress, Sydney 1976; vgl. auch *I. M. Varentsov* (Editor-in-Chief): *Manganese Monograph*, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest 1979, im Druck.
- 7 *A. D. Wadsley*: *Acta Cryst.* 6 (1953) 433.
- 8 *R. Giovanoli*: *Chimia* 23 (1969) 470.
- 9 *G. Arrhenius*, *K. Cheung*, *S. Crane*, *M. Fisk*, *J. Frazer*, *J. Kordisch*, *T. Mellin*, *S. Nakao*, *A. Tsai* und *G. Wolf*: Colloque du CNRS sur la genèse des nodules de manganèse, Gif-sur-Yvette, Sept. 1978, Editions du CNRS, Paris 1979, im Druck.
- 10 *F. V. Chukhrov*, *A. I. Gorshkov*, *E. S. Rudinzkaya*, *V. V. Berezovskaya* und *A. V. Sivtsov*: *Izvestia Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol.* 1978, 5.
- 11 *R. Allmann*: *Chimia* 24 (1970) 99.
- 12 *V. Marchig* und *H. Gundlach*: Modifications diagénétiques dans les boues à radiolaires de l'océan pacifique central et leur influence sur la formation de nodules de manganèse, in: Colloque du CNRS sur la genèse des nodules de manganèse, Gif-sur-Yvette, Sept. 1978, Editions du CNRS, Paris 1979, im Druck.
- 13 *P. Halbach* und *M. Özkara*: Morphological and geochemical classification of deep-sea ferromanganese nodules and its genetical interpretation, loc. cit. [siehe 12].
- 14 *D. Heye*: Relationship between the size of manganese nodules in the central pacific, their chemical constitution and other parameters, loc. cit. [siehe 12].
- 15 *R. Giovanoli*, *Cristaloquímica dos minerais de manganês supérgeos*, Vorlesungsskriptum, São Paulo 1978, bes. pp. 87–96.
- 16 *A. Usui*: Mineralogical Study of Marine Manganese Nodules, Synthesis of Hydrous Manganese Oxides, and their Implications to Genesis and Geochemistry. PhD Thesis, University of Tokyo, Tokyo 1979 und *A. Usui*: *Nature* 279 (1979) 411.

Vortragsreferate

Chemische Gesellschaft Zürich

11. Juli 1979

Prof. Dr. J. Villiermaux, Laboratoire des Sciences du Génie chimique, CNRS-ENSIC. Nancy/France

Micromixing Phenomena in Continuous Stirred Reactors

Micromixing is the process whereby contacting and mixing of fluids at the molecular scale (or at least at a submacroscopic scale) occur.

Micromixing phenomena in chemical reactors are important to consider both on a fundamental point of view (understanding of turbulent mixing, hydrodynamics of reactive media) and on the point of view of applications to design and scaling up of industrial reactors in which mixing and reaction proceed simultaneously (e.g. combustion, precipitation, continuous polymerization and biological growth, fast and complex reactions in solution). In these reactions, control of yield and selectivity, efficiency of stirring energy utilization are important problems in which micromixing phenomena are involved.

In the first part of the lecture, a tentative description of basic processes occurring at successive stages of micromixing was presented. It has been shown how these processes can be represented by simple models the parameters of which are accessible to experience via physical or chemical methods.

In the second part of the lecture, examples of laboratory studies performed in Nancy (essentially in continuous stirred reactors) were presented to support the theoretical concepts proposed in the first part.

1. Description, experimental study and modeling of micromixing processes

A first category of models relies on the concept of "mixing earliness". Being given the residence time distribution in a continuous reactor (which characterizes macromixing), there are two extreme ways of mixing fluid particles having the same life expectancy: either at the earliest (maximal mixing), or at the latest (minimal mixing). Intermediate states of mixing can be described via coalescence-redispersion models in the "age" space. The disadvantage of these models is their abstract character and their lack of physical meaning. A second category of models relies on the concept of segregation. The fluid is considered as made up of small clumps or aggregates, the size of which defines the "scale of segregation". The steepness of concentration gradients among the aggregates defines the "intensity of segregation". When these gradients are negligible, due to intense exchange between the aggregates, one has a "microfluid" (mixing at the molecular scale). Conversely, when the aggregates remain well individualized (no exchange), the fluid is said to be a "macrofluid". In the case of a perfect macromixer, intermediate states of segregation are conveniently represented by the IEM model [1] (Interaction by Exchange with the Mean) where mass transfer between aggregates is characterized by a micromixing time t_m . Dimensionless parameters may be defined from t_m , the space time τ and, in the case of a simultaneous chemical reaction, the reaction time t_R i.e. $b = \tau/t_m$ and $b' = t_R/t_m$ (in a microfluid, b or $b' = \infty$; in a macrofluid, b or $b' = 0$). An alternative parameter is the segregated volume fraction β (the fluid is supposed to be a mixture of macro and microfluid).

Micromixing parameters can be measured either by physical methods (histogram of concentration fluctuations in the presence of two tracer streams) or by chemical methods. Test chemical reactions play the role of chemical probes. Experimental conditions are such that the extent or yield of the reaction is a sensitive function of segregation intensity: infinitely fast or slow single reactions with unmixed reactant feed, fast consecutive-

competitive reactions with unmixed or premixed feed can be successfully used.

The so-determined micromixing time t_m is merely a phenomenological parameter. What are the underlying mechanisms? Several tentative interpretations may be given, apart from that involving coalescence-redispersions between aggregates (frequency ω), which gives no further insight into basic micromixing mechanisms. A useful description of mixing in 3 successive stages has been proposed by Beek and Miller [2]: 1) distribution of one fluid through the other and uniformization of average composition without decreasing local concentration variations, 2) reduction of size of the regions of uniform composition and increase of contact areas between regions of different composition, 3) Mixing by molecular diffusion.

Stage 1 pertains to macromixing. In stage 2, fresh entering fluid aggregates are supposed to undergo some kind of "peeling off" process toward a micromixed environment (Shrinking aggregate model) [3]. Applying mass transfer correlations, this erosion process may be characterized by an "erosion time" t_e which is the mean life duration of fresh aggregates. t_e is shown to be proportional to t_m and can be correlated to stirring parameters. In stage 3, turbulence can no longer reduce the size of fluid aggregates: the sole remaining mixing mechanism is molecular diffusion. The corresponding characteristic time is a "diffusion time" $t_D \sim l_\infty^2/D$, where l_∞ is the ultimate size of aggregates. Can l_∞ be compared to microscales involved in turbulence theory (Kolmogorov, Batchelor, Corrsin...)? This point is still open to discussion.

When chemical reactions and mixing processes take place simultaneously, the characteristic micromixing times have to be compared with each other and to reaction times t_R . With "fast reactions", the controlling micromixing mechanism may thus be erosion (stage 2), diffusion (stage 3) or a combination of both (stage 2-3), depending on the relative values of t_R , t_e and t_D . In the diffusion regime, an equivalence can be established between the IEM model (one single micromixing time $t_m \sim t_D$) and more sophisticated diffusion/reaction models [4, 5].

2. Example of experimental work performed in Nancy

2.1. Intensity of micromixing from concentration fluctuations

The reactor was fed with two streams, one of which contained a saline tracer. Concentration fluctuations inside the reactor were monitored by a conductimetric microprobe. Micromixing intensity was deduced from the width of the fluctuation histogram, and shown to be consistent with values determined by the chemical method. This method has been applied to spontaneous laminar mixing [6] and to mechanical stirring [7].

2.2. Interaction frequency in liquid-liquid suspensions

The frequency of coalescence-redispersions between droplets of an aqueous suspension in kerosene has been determined by injecting two separate pulses of iodate and iodide solution into the dispersed phase (instantaneous reaction). The rate of iodine evolution allowed the interaction frequency to be calculated [8].

2.3. Reaction and micromixing in erosion stage 2

Mixing in a small stirred reactor was achieved both by mechanical stirring and by kinetic energy of incoming jets. The reactor was fed with two separate streams of resp. iodine and acetone solution undergoing a fast reaction close to zero order. Conversion of iodine as a function of space time excluded a diffusion mechanism and was consistent with an erosion mechanism. The role of stirring energy input was discussed [3].

2.4. Reaction and micromixing in diffusion stage 3

In a mechanically stirred reactor fed with premixed reactants, three reaction systems were studied (ethylacetate alkaline hydrolysis, glycoldiacetate alkaline hydrolysis, paracresol iodination,

the two latter of the consecutive competitive type). The segregated fraction β was found to vary between 0 and nearly 1 in decreasing the reaction time t_R . These results were consistent with a diffusion/reaction explanation and yielded an estimate of the micro-scale l_∞ [9].

2.5. Reaction and micromixing in intermediary stage 2-3

In a system similar to that of 2.3, another reaction was studied: the alkaline hydrolysis of nitromethane. The conditions were such that both erosion and diffusion processes were found to occur simultaneously [12].

2.6. Micromixing and continuous polymerization

The shape of molecular weight distribution (especially the dispersion index) is very sensitive to micromixing conditions. This was shown in studying free radical polymerization of styrene in solution. The segregated fraction β was found to decrease with increasing stirring speed and to increase with space time. A tentative model was proposed to account for this unexpected result (growing/eroded aggregate) [10]. Further work is in progress on vinyl acetate polymerization [11].

3. Conclusion

Effective experimental methods are available to study micromixing phenomena (especially chemical ones), allowing attempts at a better understanding of underlying physical mechanisms and the development of satisfactory phenomenological models. Future work should concentrate on still-unsolved problems:

prediction and correlation of micromixing times, local investigations, development of simple test reactions, extension to any RTD, to transient flow regimes, investigation of heterogeneous systems, exothermal gas phase reactions, link with turbulence theory.

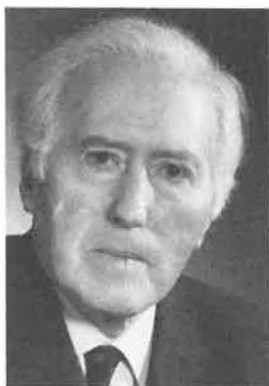
References

- 1 J. Villermaux and J. C. Devillon: 2nd Symp. Chem. React. Eng. Amsterdam, B-1-13 (1972).
- 2 J. Beek and R. S. Miller: Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 55 (25) (1959) 33.
- 3 E. Plasari, R. David and J. Villermaux: ACS Symp. Series, no. 65, Chemical React. Eng., Houston 1978, 125.
- 4 P. Rys: Angewandte Chemie 16 (1977) 807.
- 5 E. B. Nauman: Chem. Eng. Sci. 30 (1975) 1135.
- 6 C. Aubry and J. Villermaux: Chem. Eng. Sci. 30 (1975) 457.
- 7 J. F. Brodberger: Private communication (Nancy).
- 8 W. Barlaguet and J. Villermaux: Eur. Congr. Transfer Processes in particle systems F98 Nuremberg 1977.
- 9 A. Zoulalian and J. Villermaux: Adv. Chem. Series, Chemical React. Eng. Evanston 133 (1974) 348.
- 10 P. Sahn: Thesis, Nancy 1978.
- 11 P. Verlaine: Private communication.
- 12 J. P. Klein: Thesis, Nancy 1979.

Summarized by the author

Praxis, Technik

Die Chemie als Förderer der Elektrotechnik, ein Rückblick



A. Imhof*

Je weiter sich Wissenschaft und Technik entwickeln, desto schwieriger wird es, über die Grenzen des Gelernten zu schauen. Sogar im eigenen Fachgebiet stösst man jeweils nach wenigen Jahren seiner Betreuung auf Grenzen, die mühsam zu überschreiten sind. So gewahrt dann mancher nicht, wie sehr das eine Gebiet vom andern abhängt, wie eines dem andern vorwärts hilft. Und wie dies manchmal mit umwälzender Wirkung geschieht. Rückblickend auf solches Erleben im eigenen einstigen Beruf möchte der Verfasser deshalb zeigen, wie Errungenschaften der Chemie solche der Elektrotechnik zur Folge hatten.

Der fördernde Einfluss der Chemie auf die Elektrotechnik vollzog sich und vollzieht sich weiterhin auf zwei grossen Gebieten: der Energietechnik und der Werkstofftechnik. Andere Gebiete werden nur kurz berührt.

1. Energietechnik

Dieses Gebiet sei vorangestellt, weil auf ihm die Zusammenarbeit von Chemie und Elektrotechnik begann. Dies geschah kurz vor dem Jahr 1800 mit der Erfindung der «Galvanischen Elemente». Im Jahre 1791 erschien die Publikation von *Luigi Galvani* «De Viribus Electricitatis in Motu Musculari Commentarius». Alessandro Volta war es dann, der den richtigen Schluss daraus zog. Sein berühmtes elektrische Spannung erzeugendes Element bestand aus einer Schichtung von Silber- und Zinkplatten, zwischen denen sich je eine mit Salzwasser getränkte Papierschicht befand. Dies um 1810. In rascher Folge haben dann verschiedene Erfinder ver-

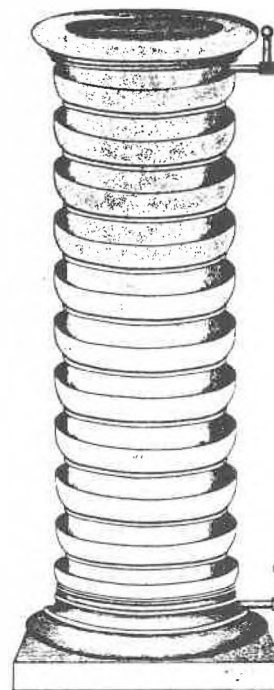


Abb. 1: Kemp's Bauart der Volta'schen Säule 1828 [1].

besserte «Säulen» konstruiert, ein Beispiel zeigt Abb. 1. Aber auch den Einzelementen – man nannte sie «Zellen» – galt die Aufmerksamkeit zahlreicher Erfinder, teils mit dem Ziel, die pro Element erzeugte Spannung möglichst hoch werden zu lassen, teils die Konstanz der Stromabgabe bei dauernder Belastung zu verbessern. So kam es zur Verwendung von zwei verschiedenen Elektrolyten im selben Element. Sehr bekannt wurden die Elemente von *Daniell*, *Bunsen*, *Meidinger*, *Grove*, *Grenet*, *Clark*. Die Verwendung eines Diaphragmas zur Trennung der beiden Elektrolyte, bestehend aus einem Gefäss aus unglasiertem Ton, war eine sehr fortschrittliche Erfindung von *John Gassiot*. *Tabelle 1* gibt Aufschluss über die Systeme einer hundertjährigen Epoche, deren Elektroden, Elektrolyte, die erzeugte Spannung.

Rückblickend macht man sich kaum mehr ein zutreffendes Bild über die Mühe, die man sich vor rund 150 Jahren zur Entwicklung der «konstanten» galvanischen Elemente gegeben hat. Der namhafte Petersburger Erfinder *Jacobi* sagt über die von ihm unabhängige von *Daniell* erfundene «Konstante Kette»

* Prof. Dr.-Ing. h. c. Alfred Imhof, Winzerstrasse 113, 8049 Zürich

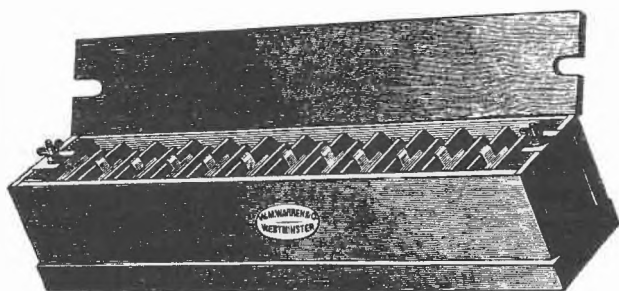


Abb. 2: Fuller's Trogbatterie aus Daniell-Zellen, verwendet in der Frühzeit der Britischen Telegraphie [1].

(1838) aus: «Obgleich immer einige Aufsicht nötig ist, liegt der Vorteil eigentlich darin, dass man überhaupt imstande ist, die Kette konstant zu erhalten, was bei allen anderen einigermaßen kräftigen Apparaten bisher nicht möglich war, man mochte sich quälen wie man wollte. Ich habe wer weiss was angestellt, um diesen wichtigen Zweck zu erreichen; alles hatte aber seine Grenzen, die, wenn sie überschritten waren, keine Wiederherstellung der Kraft zuließen. Die bisherigen galvanischen Apparate konnten einen wirklich zur Verzweiflung bringen» [2].

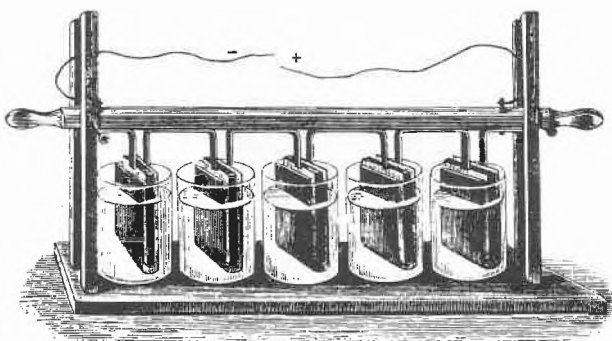


Abb. 3: Tauchbatterie mit Wollaston's U-Elektroden [1] (aus T. Karras, Geschichte der Telegraphie, Braunschweig 1909, S. 55).

Die galvanischen Elemente trugen in hohem Masse zur Entwicklung der elektrischen Telegraphie bei, ja ermöglichten diese erst. Bevor die Dynamomaschine 1860–1870 eine genügende Reife erlangt hatte, wurden um 1843 einige galvanische Riesenbatterien zur Speisung von Bogenlampen erstellt. Solche Batterien dienten mehrmals sogar zur Speisung noch sehr primitiver Elektromotoren; einige Fahrzeuge, Schiffe und sogar ein Luftschiff liefen versuchsweise mit der Energie galvanischer Batterien. Man staunt heute, dass dabei auch Platin als positive Elektrode – so bei den Grove-Elementen – verwendet wurde.

Ein revolutionärer Fortschritt war die Erfindung des Bleiakкумуляtors durch *Gaston Planté* im Jahre 1859. «Note sur la polarisation voltaïque», Académie des Sciences, Paris, Comptes rendus vol. 49» berichtete hierüber. Seine Verwendung als Energiespeicher in Kraftwerken und Fabriken, Spitälern usw. veranlasste die Aufstellung von vielen grossen Batterien, nachdem

Tabelle 1: Die galvanischen Elemente («Zellen») und Batterien einer hundertjährigen Epoche

1. *Luigi Galvani's* Entdeckung der «Tierischen Elektrizität» 1791.
2. *Alessandro Volta's* säulenförmige- und Becherbatterien 1800–1810.
3. *William Cruickshank's* Trogbatterie aus 60 Zn + 60 Ag-Platten 1801.
4. *W. Nicholson* und *A. Carlisle*: Batterie aus 17 halbcrowns + Zn-Rondellen 1800.
5. *William Pepys* Trogbatterie: 130 Paare Zn und Cu-Bleche aufgerollt, für die Royal Institution 1803.
6. *W. Nicholson's* Trogbatterie 1804.
7. *C. H. Wilkinson's* Tauchbatterie mit gemeinsam aushebbaren Elektroden 1804.
8. *Ritter's* sekundäre Säule um 1805.
9. *Oersted's* Kupfer-Tauchbatterie 1817. Der Kupferpol ist als Gefäss ausgebildet.
10. *Robert Hare's* Batterie 1819. Alle Cu- und alle Zn-Platten je untereinander verbunden.
11. *Kemp's* Säulenbatterie aus übereinandergestapelten Bechern. Erstmals amalgamierte Zn-Elektroden; Elektrolyt verd. HNO_3 . 1828.
Auch eine solche Trogbatterie.
12. *J. Frederic Daniell-Zelle* 1836. Erste Verwendung von zwei Elektrolyten in derselben Zelle. Amalgamiertes Zn in schwacher Schwefelsäure, Cu in Kupfersulfatlösung. Trennung durch Diaphragma. Spannung 1,1 V.
13. *Wollaston's* Tauchbatterie mit U-Form-Elektroden.
14. *Smee-Zelle* 1840. Amalgamiertes Zn, für pos. Elektrode Platin, später Silber mit feiner Pt-Schicht; verdünnte Schwefelsäure.
15. *Cromwell F. Varley*: Version der Daniell-Zelle 1850.
16. *Meidinger's* Zellen: drei Versionen der Daniell-Zelle 1850.
17. *Bunsen-Zelle* 1841 und *R. Warrington-Zelle* 1842 mit nur einem Elektrolyt: Bichromat in H_2SO_4 . Kleiner innerer Widerstand und billig.
18. *Gaston Planté-Zelle* 1859, 1,5 V. Erster realisierter Akkumulator.
19. *Sindstetten-Zelle* 1854. Bleielektroden anstatt Platin.
20. *Grenet-Zelle* 1860. 2 Volt. Version der Bunsen-Warrington-Zelle.
21. *Leclanché-Zelle* 1868. 1,5 V. Pos. Pol Kohle vermengt mit Mangandioxid, neg. Pol Zn, beide in Ammonium-Salmiak-salz-Lösung.
22. *Clark-Zelle* (Normal-Element) 1872.
23. *Bunsen-Zelle* 1875. Holzkohlestab in rauchender Salpetersäure, Zn in verd. Schwefelsäure. 2 V.
24. *Callaud's* Version der Daniell-Zelle 1886. Kein Diaphragma, Trennung der beiden Elektrolyte durch ihr verschiedenes spez. Gewicht. Cu-Elektrode unten, Zn-Elektrode oben.
25. *Gassner's* Trockenzelle auf der Basis der Leclanché-Zelle. 1888. 1,5 V.
26. *Weston-Zelle* (Normal-Element) 1893.
27. *Camille Faure* erfindet die Masseplatte für Bleiakкумуляtoren.
28. *Dolezalek* 1900: Theorie des Akkumulators vom Standpunkt der physikalischen Chemie aus behandelt.

die Dynamomaschine zu deren Aufladung die genügende technische Reife erlangt hatte. Dies war etwa um 1870 der Fall. Und diese Technik dauerte so lange, bis an ihrer Stelle Aggregate aus Benzin- oder Dieselmotor, gekuppelt mit einer Dynamomaschine, entwickelt waren. Das Automobil brachte dann, etwa von 1940 an, dem Akkumulator, als Stromquelle für den Anlassmotor und die Beleuchtung, einen ganz ungeheuren Aufschwung. Man darf, grob schätzungsweise,

annehmen, dass der Jahresbedarf an Automobilbatterien in der Grössenordnung von Millionen liegt. Diese Verwendungsart gab Anlass zu verschiedenen Verbesserungen in bezug auf die Lebensdauer; auch die Erfindung des gasdicht verschlossenen Bleiakkumulators ist bemerkenswert.

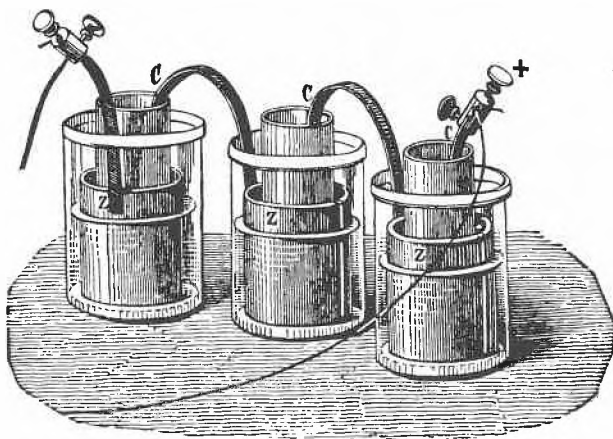


Abb. 4: Laboratoriumsbatterie von Daniell-Zellen [1] (aus A. Niaudet, Electric Batteries, New York 1880, p. 86).

Neben dem Bleiakkumulator hat – schon seit vielen Jahrzehnten – der Nickel-Cadmium-Akkumulator einige Verbreitung erlangt. Die praktisch erreichbare Energiedichte liegt zwischen 16 und 25 Wh/kg. Für einige Sonderanwendungen gibt es Batterien, die etwa fünfmal leichter sind als Bleiakkumulatoren, nämlich die Silber-Zink- und die Silber-Cadmium-Akkumulatoren. Sie sind aber sehr viel teurer als Bleibatterien und weisen eine etwa zwanzigmal kürzere Lebensdauer auf. In der nachstehenden Tabelle 2 sind charakteristische Daten der verschiedenen neueren Systeme zusammengestellt.

Aus der neueren Forschung stammen die sog. Hochenergie-Systeme. Sie verwenden als Elektroden Elemente, die in der elektrochemischen Spannungsreihe weit auseinander liegen und deren Reaktionspartner möglichst leicht sind. Da für die leichten und sehr elektronegativen Alkalimetalle wie Lithium und Natrium wässrige Elektrolyte nicht verwendbar sind, müssen hierfür organische Lösungsmittel eingesetzt werden. Es gibt zum Beispiel Batterien, die auf dem System Lithium/Kupferfluorid mit organischem Elektrolyt beruhen. Der Lithium/Chlor-Akkumulator erreicht eine spezifische Leistung von 400 bis 2000 W/kg. Die Ent-

Tabelle 2: Bau und Eigenschaften einiger Akkumulatoren-Systeme, theoretisch oder praktisch erreichte Leistungswerte [4]

Akkumulator-system (Kombi-nation)	Stand der Technik	Elektrolyt	Betriebs-tempe-ratur °C	Elektrodenmaterialien *				Erreichte und gemessene Werte der Zellen			Kosten der Elek-troden-mate-rialien Fr./kWh
				Geladen		Entladen		Spez. Energie Wh/kg	Spez. Leistung max. W/kg	Ent-lade-span-nung V	
				Anode	Kathode	Anode	Kathode				
a Natrium-Schwefel	Laboraaus-führung	Keramischer Becher aus B-Al ₂ O ₃	300	Na (1)	S (1)	–	Na ₂ S ₃ (1)	250...360	300...550	1,8	2
b Zink-Luft	Prototypen	wässrig KOH	20	Zn	O ₂ (2)	K ₂ Zn(OH) ₄ – (3)	–	100...140	80...150	1,25	2
c Nickel-Cadmium	handels-üblich	wässrig KOH	20	Cd	NiO–OH	Cd(OH) ₂	Ni(OH) ₂	20...60	560	1,1	190...475
d Lithium-Schwefel	Laboraaus-führung	Schmelze, z. B. LiJ + KJ + LiCl	300...400	Li (1)	S (1)	–	Li ₂ S ₂ (1)	220	100...150	–	25
e Lithium-Chlor	Laboraaus-führung	Salzschmelze	450...650	Li (1)	Cl ₂ (2)	–	LiCl (1)	300...400	400...2000	3	10...18
f Fest-körper-Calcium-fluorid	theoretisch berechnet	Keramische Membran dot. Ca F ₂	400...500	Ca	Ni F ₂	Ca F ₂	Ni (1000)	–	–	–	13...25
g Orga-nischer Elektrolyt	Laboraaus-führung	Na PF ₆ , LiClO ₄ , gelöstes Polypropylen-Carbonat	20	Li	Cu F ₂	Li F	Cu	50...300	80...400	2,6	18...120
h Blei-Säure	handels-üblich	wässrige H ₂ SO ₄	20	PbO ₂	Pb	PbSO ₄	PbSO ₄	12...40	100...150	1,85	20...70

* Aggregatzustand in Klammer angegeben. Nicht bezeichnet: Fester Aggregatzustand; (1) flüssig; (2) gasförmig; (3) gelöst.

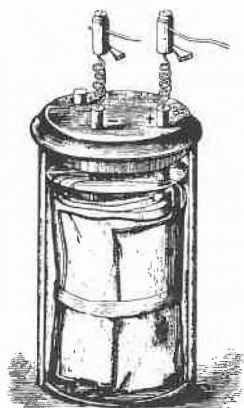


Abb. 5

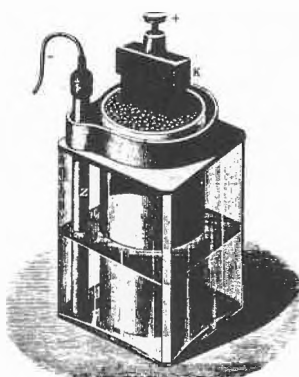


Abb. 6

Abb. 5: Faure-Zelle, modifiziert durch Reynier [1]. (Nach r. Wormell. Electricity in the Service of Man, London & New York 1886.)

Abb. 6: Leclanché-Zelle. Aus T. Karras, Geschichte der Telegraphie, Braunschweig 1909, S. 77.



Abb. 7: Neuzeitlicher Bleiakкумулятор «Oerlikon PAM» [3].

- 1 Kasten aus Polypropylen
- 2 Positive Platte
- 3 Negative Platte
- 4 Hartgummisteg
- 5 Mikroporöser Separator
- 6 Polbrücke
- 7 Schwappblech
- 8 Elementdeckel
- 9 Kunststoffmutter
- 10 Verschlussstopfen

ladespannung liegt bei den verschiedenen Akkumulator-Typen zwischen 1,1 V (Nickel/Cadmium) und 3 V (Lithium/Chlor).

Akkumulatoren, für die als Elektrolyt geschmolzene Salze oder Festkörper verwendet werden, müssen bei hohen Temperaturen arbeiten. Während die vorhin genannten Typen mit organischem Elektrolyt der schlechten Leitfähigkeit wegen keine hohe Strombelastung erlauben, ermöglicht die extrem hohe Leitfähigkeit der Schmelzen beträchtliche Strombelastungen. Die Hochtemperatursysteme erfordern eine ausserordentlich gute Wärmeisolation und Regelung des Wärmehaushaltes. Sie kommen für die Energielieferung der Elektrofahrzeuge nicht in Betracht (Abb. 8).

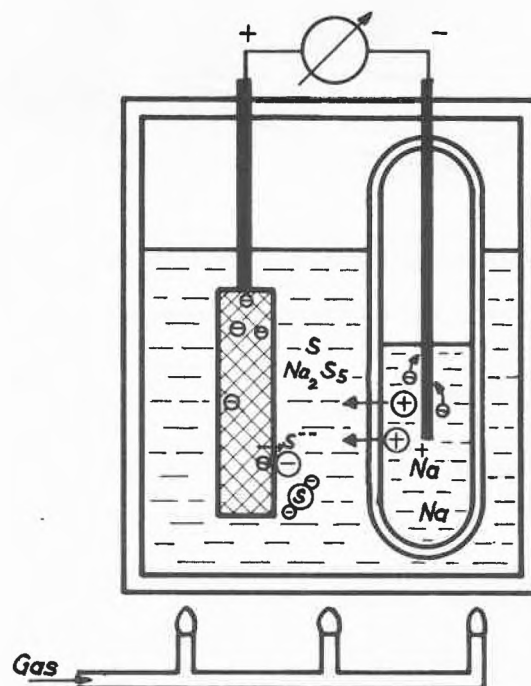


Abb. 8: Natrium-Schwefelzelle der Firma Ford [5]. Die Na-Ionen (+) wandern durch die Keramik. Die Elektronen (-) wandern über die negative Elektrode und über den äusseren Stromkreis zur positiven Elektrode und werden dort an den Schwefel abgegeben, wodurch sich die Schwefelionen S^{2-} (-) bilden. Na^+ und S^{2-} vereinigen sich teils zu Na_2S , bleiben aber auch teils als Ionen dissoziiert. Betriebstemperatur 300 °C. Bei Ladung verlaufen alle Vorgänge umgekehrt.

Bis heute ist es trotz intensiver Forschung noch nicht gelungen, ein System zu finden, das für den Langstreckenverkehr des Elektromobils preislich und in bezug auf Fahrgeschwindigkeit und Länge der Fahrstrecken von Aufladung zu Aufladung befriedigt. Günstiger sind die Aussichten für den Nahverkehr, insbesondere für Stadtomnibusse. In den letzten Jahren sind zahlreiche elektrische Versuchsfahrzeuge mit Akkumulatoren gebaut worden.

Von Miniakkumulatoren macht die Medizin wertvollen Gebrauch, u.a. für den «Herzsimulator».

Die Akkumulatoren verdrängten die galvanischen Elemente aus den meisten ihrer Anwendungsgebiete, so auch aus dem «angestammten» Gebiet der Schwachstromtechnik. Noch bis etwa um 1910 standen die wenig Wartung verlangenden, unkonstanten Leclanché-Elemente zu hunderttausenden im Dienste der Wohnungssonnerien, bis sie dann durch den Klingeltransformator abgelöst wurden. Dafür kamen, seit etwa 1890, die Trockenelemente, besonders in den Kleintypen, zu weltweiter Bedeutung für Taschenlampen, Signallampen, tragbare Radioapparate usw. Deren jährlicher Weltbedarf dürfte schliesslich in die Grössenordnung von sehr vielen Millionen gewachsen sein. Die Trockenelemente tragen leider zu einem erheblichen Zinkverbrauch bei, der dem Recycling nicht zugänglich ist.

Grosse Zukunftshoffnungen hegt man in die freilich sehr mühsame Entwicklung der galvanischen *Brennstoffzellen*. Die systematischen Arbeiten auf diesem Gebiet begannen schon 1894. Man nennt u.a. die Namen *Wilhelm Ostwald, Nernst, Jungner, Baur, Ehrenberg, Brunner, Preis, Barta, Justi, Davtyan, Schottky*. Die Technik unterscheidet Brennstoffzellen mit wässrigen Elektrolyten, Zellen mit Ionenaustauschern, Hochdruckzellen (Bacon), Zellen niedriger Temperatur, Zellen für eine Temperatur von 500 bis 1200°C.

Von den Brennstoffzellen wird erwartet, dass sie in einiger Zukunft in manchen Bedarf der Starkstromtechnik vorzudringen vermögen, zum Beispiel für die Energieversorgung von Wohnsiedlungen in weit abgelegenen Gegenden. Durch die Aufstellung der Zellen in der Nähe der Verbraucher entfallen lange Übertragungsleitungen und Transformatoren. 1967 kam ein Abkommen zwischen der Firma *Pratt & Whitney Aircraft* und 28 Firmen der Gasindustrie zustande, in dessen Rahmen eine 12,5-kW-Erdgas-Luft-Brennstoffzellenbatterie geliefert wurde. Mehrere Anlagen dieser Art stehen im Einsatz, unter anderem ein 26-MW-

Brennstoffzellen-Kraftwerk. Seither wurden 9 weitere solche Anlagen errichtet, und für die nächsten Jahre liegen Projekte für einige hundert solcher Anlagen vor. Der Brennstoff ist Wasserstoff.

Man kann die Brennstoffzellen nach verschiedenen Gesichtspunkten einteilen. Tabelle 3 nach *Wehrse*, 1964, gibt einen Überblick über die bisher vorgeschlagenen Möglichkeiten. Die meisten davon lassen sich aber nicht verwirklichen. Wir beschränken uns deshalb in Tabelle 4 auf die wichtigsten Typen, im wesentlichen auf Niedertemperatur-Wasserstoff/Sauerstoff-Zellen.

Die Frage ist berechtigt, welche Vorteile die Elektrotechnik aus dem dargestellten vielfältigen und eifrigen Schaffen betreffend galvanische Elemente gewonnen hat, dies im Hinblick auf die damals erst in bescheidenster Entwicklung begriffene Verwendung der elektrischen Energie.

Es fällt auf, dass den «Batterien», in denen zahlreiche «Zellen» in Reihe geschaltet sind, in der Entwicklung und erfinderischen Beurteilung damals so grosse Bedeutung beigemessen wurde. Dies erklärt sich durch die Gewohnheit aus der historisch vorangegangenen Epoche der Elektrostatik mit ihren hohen Spannungen bei kleiner Stromstärke. Die neue Epoche brachte nun plötzlich kleine Spannungen bei relativ zur frühern Gewohnheit grossen Stromstärken. So versteht man Voltas «Säule» mit ihren zahlreich in Reihe liegenden Spannungserzeugern, und so auch die weitere Gewohnheit, mittels grosser Batterien die Spannung zu erhöhen. Doch die wesentlichste neue Anwendung der galvanischen Elektrizität war der in den Frühzeiten der «Zellen» mit ihrer Hilfe 1824 erfundene *Elektromagnet*. Für diesen waren die galvanischen Zellen ideale Stromquellen. Und seine Ermöglichung der elektrischen Telegraphie war eine höchst nützliche Leistung der Elektrotechnik. Der Elektromagnet gab auch Anlass zur Erfindung der Elektromotoren, doch abgesehen davon, dass über den Zeitraum einiger Jahrzehnte die

Tabelle 3: Systematik der verschiedenen Arten von Brennstoffzellen (nach Wehrse, 1964)

Brennstoffe Art und Aggregatzustand	Elektrolyt	Elektroden	Temperatur	Druck
Wasserstoff	wässrige Kalilauge	poröse Kohle	Niedertemperatur, etwa 20–90°C	Niederdruck, meist bis 2 atü
andere gasförmige z. B. NH ₃ , CO gasförmige KW	wässrige Phosphor- oder Schwefelsäure	poröse Metall- Monoschicht	Mitteltemperatur, etwa 150–400°C	Mitteldruck, 5–30 atü
flüssige z. B. Methanol, Glykol flüssiger KW	Ionenaustauscher- Membran	poröse Metall- Doppelschicht	Hochtemperatur, etwa 500–800°C	Hochdruck, etwa 100 atü
metallische z. B. Na-Amalgam Zink	im Kristallwasser geschmolzene feste Hydrate	Folien-Elektroden	Höchsttemperatur, 800–1100°C	
feste Kohle (z. Z. ohne Aussichten)	schmelzflüssige Elektrolyte	Pulver-Elektroden		

KW = Kohlenwasserstoff

Tabelle 4: Bauarten von Niedertemperatur-Niederdruckzellen für Wasserstoff und Sauerstoff oder Luft [4]

Brennstoff und Oxidator	Überdruck atü	Temperatur °C	Elektroden	Elektrolyt	Entwicklungslabor
H ₂ und O ₂ oder Luft	etwa 0,1	etwa 50	hydrophobierte poröse Kohle	wässrige Kalilauge	Union Carbide Co
H ₂ und O ₂ oder Luft	niedrig	etwa 80	gesinterte Metall-Einschicht	Kalilauge in porösem Scheider	Brown, Boveri & Cie, Allis Chalmers Mfg. Co
H ₂ und O ₂	niedrig	etwa 60	Metallflies auf Träger	wässrige Kalilauge	Siemens AG
H ₂ und O ₂	etwa 1	etwa 60	gesinterte Metall-Doppelschicht	wässrige Kalilauge	VARTA AG, A.S.E.A.
H ₂ und O ₂	0,5 bis 0,6	etwa 60	Metallflies	Ionen-Austauscher-Membran	General Electric
H ₂ und O ₂	etwa 5	etwa 200	gesinterte Metall-Doppelschicht	geschmolzenes KOH · H ₂ O	Pratt & Whitney

diesbezüglichen Errungenschaften recht mässig waren, konnten die Energien der galvanischen Batterien weder hinsichtlich der Anschaffungs- noch der Betriebskosten im entferntesten konkurrieren mit denjenigen der ebenfalls in dieser Zeitepoche sich hochentwickelnden Dampfmaschine. Vielfache Verwendung fanden galvanische Batterien zur Erregung der grösste Bedeutung erlangenden Dynamomaschinen, für die erst 1870 die Selbsterregung erfunden wurde. Nachdrücklicher Erwähnung bedarf die Epoche der Bogenlampe im Zeitraum etwa 1843 bis 1876 als erstmalige und sehr bewunderte intensive Lichterzeugung mittels Elektrizität. Der Stromerzeugung dazu dienten anfänglich galvanische Batterien erstaunlicher Grösse. Sie wurden gegen Ende der Bogenlampenbeleuchtungstechnik abgelöst durch die Dynamomaschinen. Die Kohlenfadenlampe bezog dann den Strom bereits durch Elektrizitätswerke mit solchen Maschinen.

2. Werkstofftechnik

Kaum eine Erfindung hat die elektrische Isolations-technik so rasch und durchgreifend beeinflusst wie diejenige des härtbaren Kunstharzes, das durch Kondensation von Phenol und Formaldehyd unter Einwirkung eines Katalisators entsteht. *Adolf von Beyer* beobachtete diese Harzbildung schon 1872. Aber erst die Erkenntnis der Harzhärtung und ihrer Bedeutung durch *Leo Hendrik Bakeland* im Jahre 1907 – das «Druck- und Hitze-Patent» in USA, anno 1908 auch in Deutschland angemeldet – hat der Fabrikation der Elektroisulationsstoffe ihr neues Gepräge gegeben. Im Jahre 1909 nahmen die Rütgers-Werke den Probebetrieb in Erkner auf, und im Mai 1910 wurde die Bakelit-Gesellschaft für Europa gegründet, ein halbes Jahr später die amerikanische General Bakelite Company.

Die bisher mit Schellack gebundenen Hartpapierrohre und -zylinder wurden nun mit dem neuen Kunstharz hergestellt und die Formpresserei, die bisher mit Naturharzen, Asphalt und Kautschuk in kümmerlichen Anfängen verblieben war, nahm eine rasch wachsende Bedeutung an. Nach dem ersten Weltkrieg setzte eine sprunghafte Entwicklung ein, die sich nicht auf die elektrische Isolationstechnik beschränkte und sich, vorerst besonders in Deutschland, in England und USA ausbreitete.

Die elektrische Hochspannungstechnik erfuhr durch die ihrem Bedarf angepassten Hartpapierprodukte eine gewaltige Förderung. Während die mit Schellack gefertigten Hartpapiere öllöslich waren und bei sehr niedriger Temperatur erweichten, besass man nun einen ölfesten und bis zu etwa 100°C einsetzbaren Isolierstoff, der sich besonders für Leistungstransformatoren aller Grössen zur Isolation ihrer Hochspannungswicklungen gegen den Eisenkern und die Unterspannungswicklung eignete. Maschinen wurden gebaut, die Isolierzylinder bis zu drei Meter Länge und beträchtlichem Durchmesser heiss zu wickeln ermöglichten (Abb. 9). Zur Isolation der Hochspannungswicklungen wurden «Winkelringe» gefertigt (Abb. 10). Die Kondensator-Hochspannungsdurchführung (Abb. 11) erfuhr durch qualitativ hochgezüchtetes Hartpapier eine glänzende Entwicklung. Freilich musste man einen grossen Nachteil aller Hartpapierprodukte in Kauf nehmen: Ihre Durchschlagsfestigkeit in Richtung der Schichtung ist nämlich um eine Grössenordnung kleiner als senkrecht zur Schichtung.

Eine weitere Eigenschaft der damaligen Hartpapiere bot in den ersten Jahren ihrer Fertigung noch ein schwerwiegendes Problem: Der dielektrische Verlustfaktor wuchs mit steigender Temperatur unerwünscht hoch an. Die Betreuer der Fertigung waren noch zu

wenig vertraut mit dem Härtingsprozess, den die chemische Wissenschaft mit Polykondensation bezeichnet, ein Vorgang, bei welchem eine Wasserabspaltung stattfindet. Durch subtile Steuerung des Prozesses gelang es schliesslich, das Wasser ohne grosse Einbusse der Klebkraft zu verdampfen.

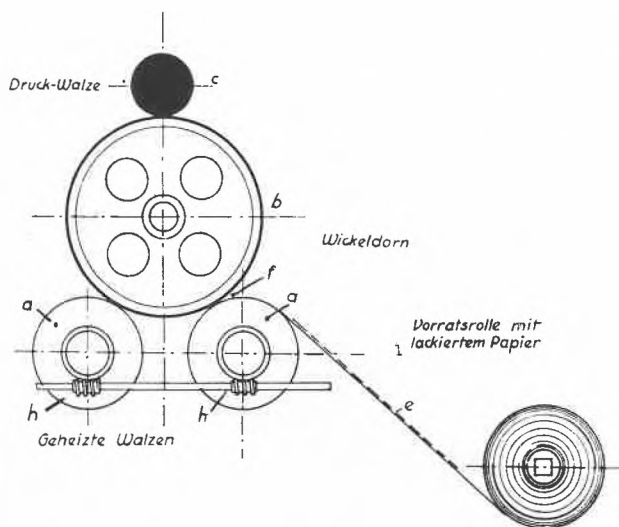


Abb. 9: Bakelit-Hartpapier-Rohrwickelmaschine.

Durch Aufschichten von phenolharzlackiertem Papier und Pressen bei einer das Harz erweichenden Temperatur wurden in grossen Mengen «Hartpapierplatten» gefertigt, die der Elektrotechnik ebenfalls grosse Dienste leisteten.



Abb. 10: Enddistanz-Winkelringe für Grosstransformatoren, aus Hartpapier (Micafil-Nachrichten 1930).

Diese Hartpapierisolationstechnik dauerte etwa 30 Jahre lang, bis sie an Bedeutung einbüsste, als neue Isolierstoffe und Isolierverfahren vordrangen. Während dieser Zeit erfuhr die Chemie der Kunststoffe sowohl in theoretischer wie praktischer Hinsicht rasche und überzeugende Entwicklungen. Schritt für Schritt folgten neue Kunststoffe, von denen mehrere irgend

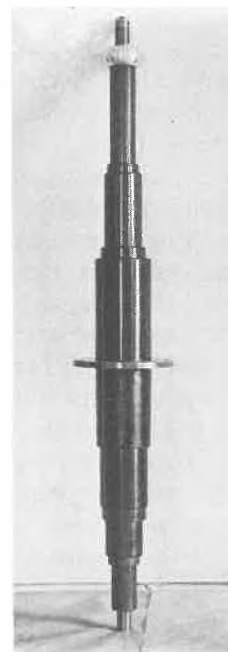


Abb. 11: Eine der ersten Kondensatordurchführungen aus Hartpapier aus der Zeit um 1927 (Micafil AG).

welche elektrotechnische Anwendung fanden, einige davon sogar zu besonders grossen Fortschritten führten. Hier zu nennen sind das *Polyvinylchlorid*, das *Polyäthylen*, *Polystyrol*, die *ungesättigten Polyester* und die *Epoxidharze*. PVC wird seit etwa 1930 bis 1935 in rasch steigender Menge für Drahtisolation und – bis etwa 10 kV – für Kabelisolation verwendet, Polystyrol etwa seit 1936 für Hochfrequenzkabel und -Apparateteile, Polyäthylen seit etwa 1935 für Hochspannungskabel, ungesättigte Polyester seit 1946 zur Imprägnierung kleiner Spulen und bald darnach für Hochspannungsmesswandler bis 110 kV. Geradezu umwälzend wirkten in der elektrischen Hochspannungstechnik seit 1947

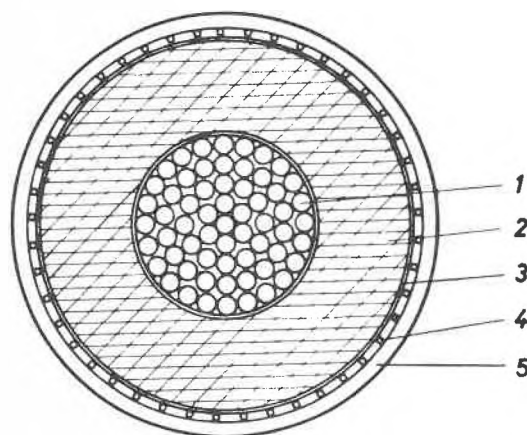


Abb. 12: Querschnitt durch ein 60-kV-Einleiter-Polyäthylenkabel Massstab 1 : 1,2. 1 Kupferleiter, 2 Polyäthylen.

die Epoxidharze als *Spulenimprägnierharze* (Abb. 14 und 18) und vor allem als *Giessharze* (Abb. 15), seit 1955 auch als Baustoff für einen mechanisch und dielektrisch hochwertigen Schichtstoff zur Fertigung trockenisolierter Hochspannungsschienen (Abb. 16 und 17). Die Epoxidgiessharztechnik ermöglichte erstmals, Hochspannungsisolierungen schichtenlos herzustellen, womit ein schwerwiegendes Übel der bisherigen Isolationstechnik behoben war. Nach dem Erscheinen der *cycloaliphatischen Epoxidharze* im Jahre 1958 errang sich die Giessharztechnik auch einen hervorragenden Platz für Freiluftisolatoren, besonders bei extrem hohen Nennspannungen. In der Starkstromkabeltechnik hat das oben erwähnte Polyäthylen von etwa 1960 an ermöglicht, auch für sehr hohe Spannungen – so von 50 bis etwa 150 kV – die Isolation aus ölprägniertem Papier grossenteils zu verdrängen. Dadurch wurde dieser Kunststoff zu einem der bedeutendsten der heutigen Hochspannungstechnik.



Abb. 14: Durchemailierte Spule (mit Giessharz imprägniert). Erste Fertigung 1947. (A. Imhof)

Aus der Geschichte der letztgenannten Kunststoffe seien hier lediglich einige wenige Daten erwähnt: Für PVC begannen grössere Entwicklungen und die Produktion in den Jahren 1930 bis 1935 durch die IG Farbenindustrie, in der Schweiz 1941 durch die Lonza AG. Die Grundlagen zur Styrolpolymerisation schuf Prof. H. Staudinger 1929, die technische Produktion begann etwa 1936 durch die IG. Das Polyäthylen wurde durch die ICI in England entwickelt und 1935 in den Handel gebracht. Das Verfahren verwendete hohen Druck.



Abb. 15: Trocken-Spannungswandler für 10, 20, 30, 45 und 60 kV. Primärwicklung in Epoxidharz eingebettet (Imhof-Moser, Glaser & Co. AG.).

Die Fertigung des *Niederdruck-Polyäthylens* nach Ziegler begann 1952 durch die Farbwerke Hoechst. Die darauf folgenden Jahre brachten weitere Verfahren durch einige Firmen. Die Entwicklung der *ungesättigten Polyester* erfolgte in den Jahren 1932 bis etwa 1940, sie wurden in der Elektrotechnik erstmals angewandt von Foster und A. Imhof 1946. Systematische Entwicklungsarbeiten über *Epoxidharze* durch die Firma *De Trey* in Zürich, dies im Hinblick auf die Verwendung von Zahnprothesen, begannen 1934. Ein diesbez. Schweizer Patent Nr. 211 116 datiert von 1938. Einige Jahre später wurde das Studium dieser härtbaren Harze durch einige Firmen aufgenommen, so durch Devoe und Reynolds, durch Shell in USA und sehr eingehend durch die Ciba in Basel, wo das Harz 1946 auf den

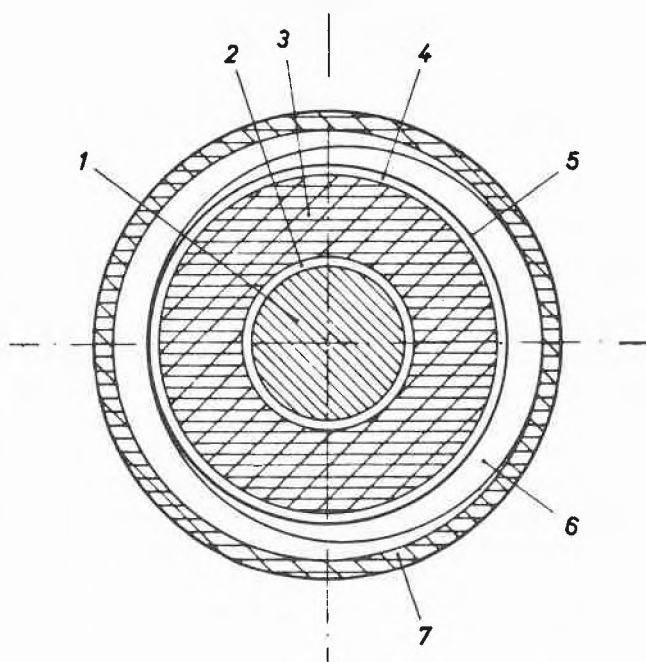


Abb. 13: Querschnitt durch ein gasimprägniertes 150-kV-Einleiter-Polyäthylenkabel mit SF₆. Aussendurchmesser ca. 75 mm.

- 1 Kupferleiter
 - 2 Halbleiter
 - 3 Polyäthylenisolation
 - 4 Halbleiter
 - 5 Kupferband mit Überlappung
 - 6 Kupferwellmantel
 - 7 Polyäthylenmantel
- (Bull. SEV/VSE 70, 1979, 4)

Die *Silikone* bereicherten die elektrische Isolationstechnik etwa von 1948 an, vor allem wegen ihrer hohen Temperaturbeständigkeit, aber auch wegen ihren vielen Arten wie Lacke, Pasten, kautschukelastischen und giessbaren Typen. Einengend wirkt für manche Anwendung der dafür nicht tragbare Preis und der Umstand, dass für die Härtung die bisherigen Öfen nicht ausreichen.

Markt kam. Die Einführung in die Elektrotechnik geschah 1946 durch *A. Imhof* und darnach sehr rasch durch zahlreiche elektrotechnische Firmen in der ganzen Welt [15,7].

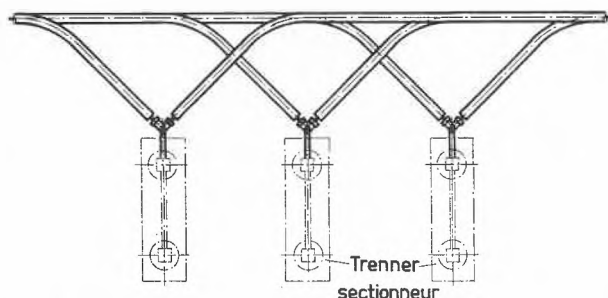


Abb. 16: Feststoffisolierte Hochspannungsschienen mit abgebo- genen, kapazitiv gesteuerten Enden. (A. Imhof, H. Felix, Moser- Glaser & Co. AG.)

Ausser diesen für die Elektrotechnik besonders wichtigen Kunststoffen sind für einzelne Teilgebiete mehrere weitere Kunststoffe zum Einsatz gelangt. Hierzu einige Beispiele:

Für Nutenisolierungen von Elektromotoren der Wärmeklasse F hat sich ein *Faservlies* auf der Basis *aromatischer Polyamide* in Kombination mit einer *Polyesterfolie* eingeführt. *Polypropylenfolie* eignet sich für statische Kondensatoren kleiner dielektrischer Verluste und hoher Durchschlagfestigkeit wegen.



Abb. 17: Hochspannungsschaltanlage mit abgebo- genen, kapazitiv gesteuerten Enden an der Decke (Moser-Glaser & Co. AG., A. Imhof und H. Felix).

Polyesterfolien mit einer leitenden Russbeschichtung werden auch als Flächenheizleiter verwendet. Für Formteile in der Niederspannungstechnik und der Schwachstromtechnik hat *Polybutylterephthalat* infolge seiner Oberflächengüte und Dimensionsstabilität Beachtung gefunden.

Grosse Bedeutung haben ihrer hohen mechanischen Festigkeit wegen die *faserverstärkten Kunststoffe* im Elektromaschinen- und Apparatebau erlangt. Als Kunststoffe werden hiefür vorwiegend ungesättigte Polyesterharze und Epoxidharze verwendet. Die Anwendungen sind zahlreich, als Beispiele seien genannt: Nutenkeile und Abstützkonstruktionsteile für den Statorwickelkopf von Generatoren, isolierende Luftspaltzylinder für grosse wassergekühlte Generatoren, Schaltkammerbestandteile für Hochspannungsschalter, Distanzstücke für Transformatoren und Messwandler, Zugstangen hoher Festigkeit in der Achse von Hochspannungsfreiluftisolatoren, Stützisolatoren für Sammelschienen in Kraftwerken.

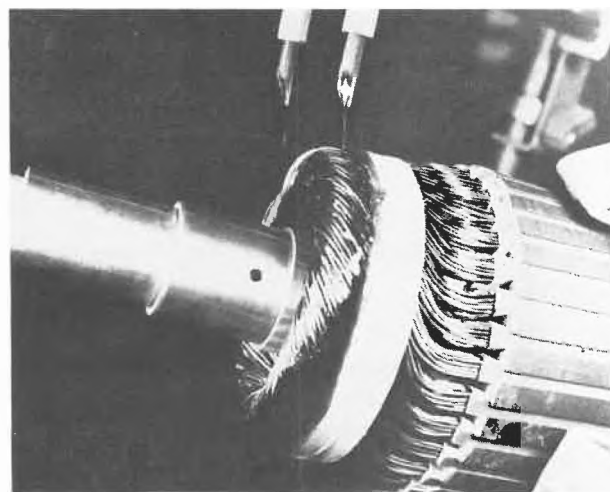


Abb. 18: Araldit-Imprägnierharzmasse wird auf die vorgewärmte Wicklung eines Elektromotors geträufelt [18].

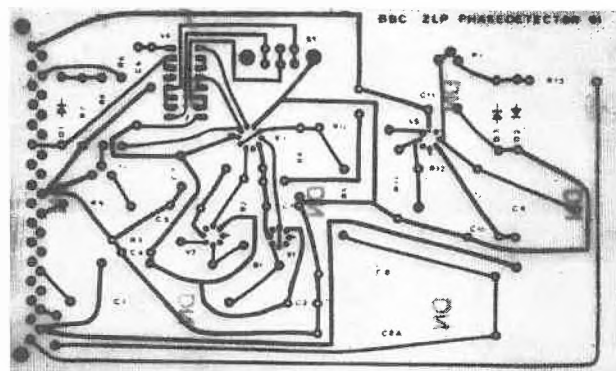


Abb. 19: Printplatte aus GFK (Bull. SEV/VSE 1975, Nr. 12, S. 625).

In der Elektronik werden *feine Gewebelamine* häufig als Printplatten verwendet. Diese Platten werden mit Kupfer beschichtet, das Leiterbild wird aufgebracht

und dann das nicht gebrauchte Kupfer abgeätzt (Abb. 19).

Die wesentlichsten Fortschritte seit etwa 1965 auf dem Gebiet der faserverstärkten Kunststoffe liegen bei den *Fasern*, insbesondere solchen aus *Bor*, *Kohlenstoff* und *Polyamid*.

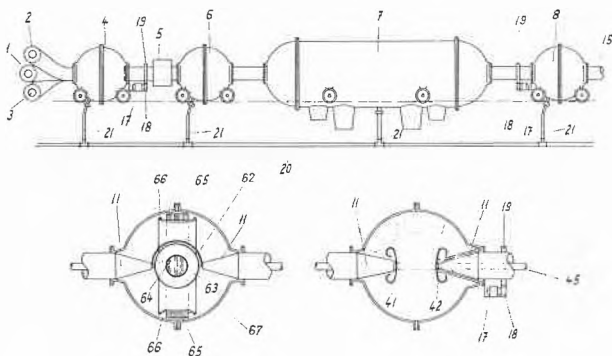


Abb. 20: Erster Vorschlag für eine mit Druckgas (SF_6 , Druckluft) isolierte, metallisch voll umschlossene Hochspannungsschaltanlage; Skizze einer Phase (aus Schweizer Patentschrift 362 450, A. Imhof, Moser-Glaser & Co. AG).

- 1–3 Sammelschienen
- 4 Trenner
- 5 Ringstromwandler
- 6 Spannungswandler
- 7 Leistungsschalter
- 8 Trenner
- 21 Gasleitung

Unten links: Spannungswandler, Unten rechts: Trenner

Die Elektrotechnik verwendet seit etwa 1900 – nach kurzdauernder Anwendung von Harzölen – ein dünnflüssiges reines Mineralöl als Kühl- und Isoliermittel in Transformatoren und Schaltapparaten. Und dies von Jahr zu Jahr in rasch steigenden Mengen. Die Geschichte kennt mehrere Fälle arger Zerstörungen durch Ölbrände in elektrischen Anlagen. Die chemische Forschung entwickelte nach und nach eine Reihe unbrennbarer *synthetischer flüssiger Dielektrika*, als erstes, im Jahre 1930, das *chlorierte Diphenyl*, eine dicke schwere Flüssigkeit mit hoher Dielektrizitätskonstante, die vor allem als Papierimprägniermittel für statische Kondensatoren Eingang fand. Nach und nach folgten zahlreiche weitere flüssige Isolierstoffe. In Amerika sind um die Mitte des Jahrhunderts einige flüssige *Fluor-karbone* grosser chemischer Stabilität entwickelt worden [8]. Deren Anwendung beschränkt sich aber auf statische Kondensatoren und «unbrennbare» Transformatoren mässiger Leistung. Anstelle der zur Viskositätserhöhung der Kabelisolieröle üblichen Naturharze wird *Polyisobutyl* empfohlen. Die synthetischen flüssigen Dielektrika vermochten aber, den Kondensatorenbau ausgenommen, nicht das Mineralöl aus der Elektrotechnik zu verdrängen.

Im Kondensatorenbau spielen die *synthetischen Wachse* eine beträchtliche Rolle, die ersten etwa seit 1920, dann z. B. die «*Nibrenwachse*» (Bayer) seit 1937.

Mit der Entwicklung der Höchstspannungsapparate für die atomphysikalische Forschung begann das Interesse für *elektrisch durchschlagfeste Gase*, zum Beispiel für CCl_4 . Das Studium synthetischer Gase für Isolationszwecke setzte fast zu gleicher Zeit verschiedenenorts ein. Bei der General Electric Company hat Cooper den Gebrauch von *Schwefelhexafluorid* SF_6 vorgeschlagen und zum Patent angemeldet, ein Gas, das schon im Jahre 1900 durch Moissan und Lebeau entdeckt wurde. Im Jahre 1945 wurde SF_6 zur Isolierung von Röntgentransformatoren für sehr hohe Spannung verwendet und alsdann auch, seit 1952, in bescheidenem Masse für Leistungstransformatoren, besonders aber für Hochspannungs-Leistungsschalter. Dieses Gas hat für die elektrische Hochspannungstechnik seit etwa 1965 eine geradezu phänomenale Bedeutung erlangt, einestei für vollständig *metallumkapselte Hoch- und Höchstspannungsanlagen* der Elektrizitätswerke, andernteils für *Hochspannungskabelleitungen* [13]. SF_6 wird rein oder mit Stickstoff gemischt unter einem Druck von 2–4 at verwendet. Ausser SF_6 sind noch andere Fluorgase empfohlen und für Transformatoren verwendet worden, zum Beispiel *Octafluorcyclobutan*, wichen aber schliesslich vollständig dem SF_6 .

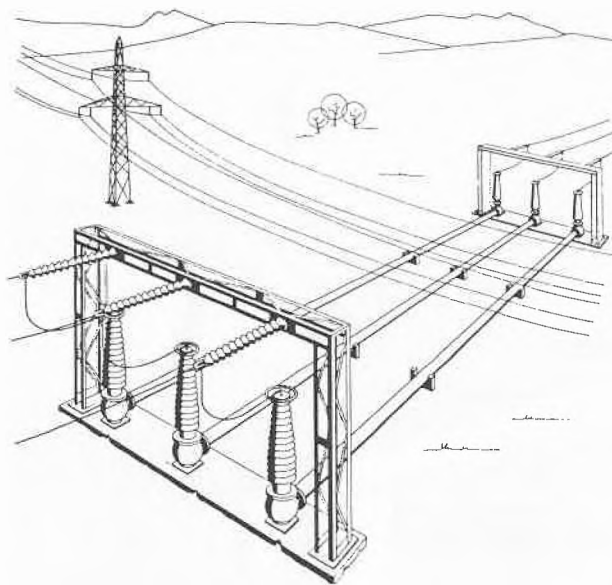


Abb. 21: Kreuzungsstelle von zwei Hochspannungs-Leitungssystemen. Zur Vermeidung extremer Masthöhen wird das eine System als Rohrgaskabel mit SF_6 -Gasisolation ausgeführt (BBC).

Amorphe und flüssige Halbleiter haben Eigenschaften, die zum Teil denen der kristallinen Halbleiter sehr ähnlich sind. Die weitere Forschung auf diesem neuen Gebiet verspricht für wirtschaftliche Anwendungen ertragreich zu werden.

1957 wurde beobachtet, dass beim Erreichen eines kritischen Spannungswertes zwischen den Oberflächen eines amorphen Halbleiterfilmes die elektrische Leitfähigkeit plötzlich von einem niedrigen in einen hohen

Wert umschlägt. Seit 1968 kennt man zwei wichtige Schalteffekte: Bei den «Schwellenschaltern» verwandelt sich der Zustand hoher Leitfähigkeit in den Zustand geringer Leitfähigkeit, wenn der Strom durch die Schicht unter einen kritischen Wert fällt. Bei den «Speicherschaltern» bleibt der Zustand hoher Leitfähigkeit selbst dann erhalten, wenn die angelegte Spannung auf Null sinkt. Zur Wiederherstellung des Zustandes niedriger Leitfähigkeit ist ein Rückstell-Stromimpuls erforderlich. Geeignete Materialien für Schwellenschalter sind stabile Gläser, die selbst dann nicht zum Auskristallisieren neigen, wenn sie langsam erwärmt oder unterkühlt werden, so zum Beispiel die Verbindung $\text{Te}_{33}\text{As}_{27}\text{Ge}_{20}\text{S}_{20}$. Typische Daten sind: Schaltspannung 15 V, Schaltzeit $\sim 10^{-10}$ Sekunden, höchste Betriebsfrequenz $\sim 10^6$ Hz, Leitfähigkeit im Aus-Zustand $\sim 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Strombereich im Ein-Zustand 1–100 mA [16].

Chemische Verbindungen, welche dasselbe Element in zwei verschiedenen Oxydationsstufen enthalten, weisen oft ungewöhnliche physikalische Eigenschaften auf, so betreffend ihre elektrische Leitfähigkeit und ihren Magnetismus [17].

3. Telegraphie

Dass die Chemie auch Dienste leistete zur Erfindung des ersten elektrischen Telegraphenapparates mag erstaunen. Dieser wurde am 27. August 1809 der Akademie der Wissenschaften in München vorgezeigt und in deren Denkschriften für 1809 und 1810 dargestellt. *Sam. Thom. Soemmering* wollte sich die von *Carlisle* und *Nicholson* im Jahre 1800 entdeckte Zerlegung des Wassers in seine Bestandteile durch den elektrischen Strom zur Zeichenbildung zunutze machen. Man muss bedenken, dass man den Elektromagnet, der später mit grossem Erfolg zu diesem Zweck verwendet wurde, damals noch nicht kannte.

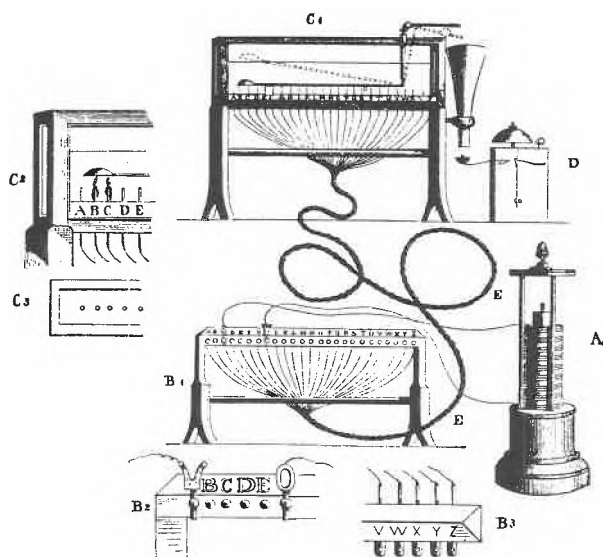


Abb. 22: Der erste galvanische Telegraph von Sömmerring [20].

Soemmering ordnete in einem flachen, mit angesäuertem Wasser gefüllten Gefäss mit durchsichtigen Glaswänden in einer Reihe nebeneinander 27 kleine, aus vergoldetem Draht bestehende Elektroden – für jeden Buchstaben eine und noch zwei für den Punkt und das Wiederholungszeichen – elektrisch isoliert voneinander an. Rief er durch Anlegen einer elektrischen Batterie zwischen jeweils zwei dieser Elektroden die Zersetzung des Wassers hervor, so konnte er den Buchstaben, an dessen Elektrode der Wasserstoff – in doppelter Menge – aufsteigt, als es bei der Zeichenübermittlung voranstehenden ansehen. Die am Boden aus dem Glasgefäss heraustretenden 27 Metallstifte verband er mit ebensovielen voneinander isolierten Leitungen, deren andere Enden im Sendeapparat, einem einfachen Holzgestell, an 27 daran geschraubten, ebenfalls gegeneinander isolierten Metall-Lamellen befestigt waren. Diese Lamellen und die Metallstifte im Empfangsapparat waren übereinstimmend mit den Buchstaben des Alphabets bezeichnet. Die Batterie war eine Voltache Säule, die Soemmering aus sechs Brabanter Talern und ebensovielen Zinkplatten mit dazwischen gelegten, in Kochsalzlösung getränkten Filzscheiben bildete. Etwas später brachte Soemmering auch die notwendige, zunächst noch fehlende Anrufvorrichtung an. Er ordnete im Wassertrog des Empfangsapparates einen Winkelhebel an, dessen horizontal im Wasser liegender Schenkel in einem nach unten offenen Löffel endete. Wenn er mittels des Telegraphierstromes unter diesem Löffel Gasblasen aufsteigen liess, wurde der Löffel so weit gehoben, dass eine auf den andern, aus dem Troge herausragenden Schenkel des Hebels gleitend aufgeschobene Kugel zum Abfallen gebracht wurde, wobei sie ein Läutwerk auslöste.

Zum schnelleren Handhaben seines Sendeapparates hat Soemmering später noch ein Tastenwerk ersonnen. Und Professor *Schweigger* in Erlangen hat 1811 ein System von Zeichenbildung angegeben, das bei Anwendung von zwei ungleich starken Batterien nur zwei Leitungen erforderte. Trotzdem hat Soemmerings Apparat keine praktische Anwendung gefunden, weil der Anteil an dem Gesamtproblem, den die Herstellung einer zuverlässig isolierten Leitung bildete, keine brauchbare Lösung erfuhr.

Der Feldarzt des Kaisers Napoleon, *Baron Larrey*, nahm den beschriebenen Apparat von München nach Paris mit und legte ihn Napoleon vor. Dieser bezeichnete die Erfindung abweisend als «une idée germanique» und veranlasste keine weitere Prüfung. Auch eine Kommission des Institut de France, der die Begutachtung auf Betreiben Larreys übertragen wurde, erstattete keinen Bericht. So blieb der praktische Erfolg für Soemmerings Erfindung versagt.

Zusammenfassung

Der fördernde Einfluss der Chemie auf die Elektrotechnik seit nahezu 200 Jahren wird, im Sinne einer historischen Rückschau,

dargestellt für die drei hauptsächlichen Gebiete, in welchen stattfand: Der Energietechnik, der Werkstofftechnik und der Telegraphie.

Literatur

- 1 *W. James King*: The Development of Electrical Technology in the 19th Century: The Electrochemical Cell and the Electromagnet. United States National Museum Bulletin 228, Washington 1962.
- 2 *C. Heinke und H. Ebert*: Die Elektrophysik und die Theorie des Elektromagnetismus. Verlag S. Hirzel, 1902.
- 3 Zur Geschichte des Bleiakkumulators. Mitteilungen 5 der Accumulatorenfabrik Oerlikon.
- 4 *H. von Döhren und J. Euler*: Brennstoffelemente. VARTA AG. VDI Verlag, 1971.
- 5 *W. Fischer*: Die Natrium-Schwefel-Batterie. Schweiz. Ing. Ing. & Arch. 1979, Nr. 5, S. 61–64.
- 6 *R. Vieweg*: Elektrotechnische Fortschritte durch Anwendung von Kunststoffen. Kunststoffe 52, 1962, Heft 9, S. 518 bis 522.
- 7 *A. Imhof*: Geschichte der elektrischen Isolationstechnik. STZ 64. Jg. 1967, Nr. 1/2, S. 1–43.
- 8 *Fr. M. Clark*: Insulating Materials for Design and Engineering Practice. John Wiley & Sons Inc., New York & London 1962.
- 9 *H. W. Flemming*: Die Anfänge der Polymerisations-Kunststoffe. ETZ Bd. 19, 1967, Heft 19, S. 553–557.
- 10 *A. Imhof*: Elektrische Isolierstoffe. 2. Auflage, Orell Füssli 1949.
- 11 *A. Imhof*: Hochspannungs-Isolierstoffe. Verlag Braun 1957.
- 12 Kunststoffe in der Hochspannungstechnik. Tagung Innsbruck 1959. Techn. Bericht Nr. 193, 1959, der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen e. V.
- 13 *A. Imhof*: Über neue Konzeptionen und Werkstoffe der Hochspannungstechnik. STZ 1958, Nr. 6, S. 93–120.
- 14 Hochspannungsisolierungen mit Kunststoffen in der Schaltanlagen- und Kabeltechnik. ETZ A 91. Jg. Heft 3, 1970, S. 153–185.
- 15 *A. Imhof*: Aus der Frühzeit der elektrotechnischen Giessharzanwendungen. Ein Rückblick. Ciba-Geigy aspekte 1–2, 1976.
- 16 *Ed. A. Davis*: Amorphe Halbleiter. Endeavour Bd. XXX, Nr. 110, 1971, S. 55–61.
- 17 *P. Day*: Les composés a valence mixte. Endeavour XXIX, Nr. 106, 1970, S. 45–49.
- 18 Araldit für Träufelimpregnierung. Ciba-Geigy aspekte 3, 1976, S. 5.
- 19 *A. Imhof*: 25 Jahre Micafil 1918–1943.
- 20 *E. Feyerabend*: Der Telegraph von Gauss und Weber im Werden der elektrischen Telegraphie. Herausgegeben vom Reichspostministerium, Berlin 1933.

Schweizer in der Geschichte der IUPAC*

Prof. Dr. Heinrich Zollinger,
ETH Zürich,**
Präsident der IUPAC***

Die Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) wurde 1919 in Brüssel gegründet und blickt deshalb heute auf 60 Jahre ihres Bestehens zurück. Zweck der IUPAC ist es, die Chemie weltweit zu verbinden, die Beziehungen zwischen den nationalen Chemieorganisationen untereinander sowie zwischen den Fachgebieten der Chemie zu koordinieren – kurz dafür zu wirken, dass wörtlich und im übertragenen Sinne, die Chemiker untereinander sprechen können und dass sie die gleiche (Fach-)Sprache sprechen.

Das Gründungsjahr ist kein Zufall: Bereits Ende des 19. Jahrhunderts zeigte die Entwicklung der chemischen Forschung und Technik, dass sich vor allem in der Nomenklatur der vielen neuen Verbindungen eine Situation entwickelte, die derjenigen von Babylon entsprach: Ein immer grösser werdendes Gebäude, dessen Bewohner aber mehr und mehr Schwierigkeiten des Sich-verstehens hatten. Ein erstes Resultat waren Konferenzen in Genf, an denen man sich international – aber freiwillig, ohne Beteiligung von Regierungsämtern – auf eine einheitliche Nomenklatur organischer Verbindungen einigte. («Genfer-Nomenklatur»).

1912 wurde auf Initiative des an der Universität Zürich wirkenden *Alfred Werner* (Nobelpreis 1913) eine «Association Internationale» gegründet, die sich aber wegen des Ersten Weltkrieges nicht mehr richtig entwickeln konnte. Neben *Alfred Werner* war der belgische Industrielle *Ernest Solfay* wesentlich um ihre Entwicklung bemüht. Ihm ist es zu verdanken, dass bereits ein Jahr nach dem Krieg die IUPAC gegründet werden konnte. (*Alfred Werner* war damals bereits schwer krank und starb Ende 1919.)

* Leicht gekürzte Fassung eines Artikels, den der Autor in «Chemische Rundschau» (29. August 1979) veröffentlicht hat.

** Adresse: Prof. Dr. H. Zollinger, Laboratorium für Technische Chemie der ETH, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich

*** Vgl. CHIMIA 33 (1979) (Seite 392 dieses Heftes)

Von diesem Zeitpunkt an wurden in regelmässigem Turnus IUPAC-Kongresse durchgeführt, die mit der Generalversammlung kombiniert waren. 1938 fand erstmals ein solcher Kongress in der Schweiz statt (Luzern; organisiert durch Prof. *E. Briner*, Universität Genf).

Der Zweite Weltkrieg unterbrach erneut die Tätigkeit der IUPAC. Bereits 1948 wurde aber in London, trotz Rationierung und Ruinen, der erste Nachkriegs-IUPAC-Kongress durchgeführt. Anfangs der fünfziger Jahre begann – man darf das heute aus zeitlicher Distanz wohl sagen, die Zeit, in der dank der enormen Aktivität von zwei Schweizern das jetzige Gesicht der IUPAC geprägt wurde: 1951 wählte die IUPAC Prof. *Arthur Stoll*, damals Leiter der Pharmaforschung und später Verwaltungsratspräsident der Sandoz AG in Basel, ins Büro der IUPAC; von 1955 bis 1959 war er Präsident der IUPAC. Als Generalsekretär zog *Stoll* einen seiner wissenschaftlichen Mitarbeiter bei, Dr. *Rudolf Morf*. *Morf* war ein junger, initiativer Chemiker aus der Schule von Prof. *Paul Karrer* (Universität Zürich, Nobelpreis 1938), der die «internationale Chemie» von einem Studienaufenthalt (1933/34) an der Universität Oxford (bei Sir Robert Robinson und Prof. *Alexander Todd*, später Lord Todd und Präsident der IUPAC) kannte, aber auch durch seine militärische Tätigkeit als Generalstabsoffizier als guter Organisator bekannt war.

Sein «Lehrstück» war die Organisation des 14. IUPAC-Kongresses 1955 in Zürich. Wie oft habe ich in der Schweiz und im Ausland gehört, dass es vorher und nachher nie einen besseren Kongress gab – sowohl was Organisation als auch wissenschaftliches Niveau anbetrifft! So sei daran erinnert, dass sieben der Hauptreferenten des Zürcher Kongresses später Nobelpreisträger wurden. Dies zeugt für die Qualität der Vorbereitung des wissenschaftlichen Programms, die im wesentliche in den Händen von Prof. *T. Reichstein* (Universität Basel, Nobelpreis 1950) und *Rudolf Morf* lag. An der Generalversammlung 1955 wurde *Rudolf Morf* zum Generalsekretär der IUPAC gewählt. Das Team *Stoll-Morf* funktionierte ausgezeichnet, die Firma Sandoz AG, später die F. Hoffmann-La Roche AG übernahmen verdankenswerterweise die Anstellung von *Rudolf Morf*, obwohl er seine ganze Arbeitszeit der IUPAC widmete. 16 Jahre war *Rudolf Morf* Generalsekretär. Die IUPAC trug seine «Handschrift», was –

wie wäre es anders zu erwarten – auch einigen Chemikern gelegentlich unbequem war. Die Tatsache, dass er nach seinem Rücktritt (1971) durch einen Kreis von ausländischen Freunden an alle IUPAC-Kongresse eingeladen wurde, beweist, wie dankbar man sich seiner Arbeit erinnert.

Es würde zu weit führen, alle Schweizer aufzuzählen, die in Divisionsvorständen, Kommissionen und Komitees der IUPAC wirkten. In den Divisionsvorständen waren in den letzten zehn Jahren Schweizer in der Physical Chemistry Division (Prof. N. Ibl, ETH Zürich), in der Applied Chemistry Division (Dr. W.G. Stoll, Ciba-Geigy AG, Vizepräsident der Division 1973–1977) und der Organic Chemistry Division (Prof. H. Zollinger, ETH Zürich, Präsident 1975–1977) tätig.

Die sowohl an den Hochschulen wie in der Industrie ausgesprochen international ausgerichtete Schweizer Chemie zieht grosse Vorteile aus einer Organisation, wie sie die IUPAC darstellt. Ich möchte deshalb hoffen und wünschen, dass sich auch in Zukunft, vielleicht sogar mehr als bisher, Schweizer zur Verfügung stellen, in der IUPAC mitzuhelfen, dass die Chemie weltweit nicht zu einem «Turm von Babel» wird.

Rudolf-Kellermann-Preis 1979 ausgerufen

Der im Jahre 1966 vom Gründer der Kamax-Werke *Rudolf Kellermann GmbH & Co KG*, Osterode/Harz, gestiftete Preis zur Förderung der Technikgeschichte soll technikgeschichtliches Interesse unter jüngeren Historikern, Ingenieuren, Politologen, Archivaren usw. wecken und bestärken. Er wird vom Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Hauptgruppe, Bereich Technikgeschichte verliehen.

Dieser mit 3000 DM dotierte Preis wird der besten deutschsprachigen, wissenschaftlichen Arbeit (Diplom-Arbeit, Master-Arbeit, Staatsexamens-Arbeit, Dissertation, Habilitationsschrift usw.) zuerkannt, die im Jahre 1979 abgeschlossen und bis zum 29. Februar 1980 (möglichst in zwei Exemplaren) eingereicht wurde an den Verein Deutscher Ingenieure, Bereich Technikgeschichte, Graf-Recke-Strasse 84, 4000 Düsseldorf 1.

Angaben zur Person und zum wissenschaftlichen Werdegang des Verfassers sind der Arbeit beizufügen.

Die Preisverleihung findet anlässlich der Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für die Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik im Herbst 1980 statt.

SHAW- Feuchte- und Temperaturmessgeräte



Taupunktmessung bei Gasen -80°C bis -20°C
Durchflussmessung mit Taupunkt- und PPM-Anzeige
Der Feuchtwert kann über einen Analogausgang und externen Schreiber registriert werden
Grosses Feuchtemessgeräteprogramm

G + P Electronic AG

Messgeräte P. Euler
Bernerstrasse 182
8064 Zürich, Tel. (01) 64 32 31

Leserdienst 21

BIO-RAD Laboratories

Die entscheidenden Zentimeter Ihres HPLC-Systems sind die Säulen. Dafür sind wir die Spezialisten.

HPLC

AMINEX-Packmaterial Gepackte Säulen

Trennen	Kohlenhydrate Carbonsäuren Aromatische Verbindungen Aminosäuren Peptide Physiologische Flüssigkeiten
---------	---

Bio-Rad HPLC-Unterlagen und Katalog voller Tricks, Methoden und Literaturangaben sind für Sie bereit.

Bio-Rad Laboratories AG, Kanalstrasse, 17, 8152 Glattbrugg, Tel. 01 81016 77

BIO-RAD backs you up

Leserdienst 22

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Zähndler Alfred, Dipl. Chem. HTL, Im Noll 35, 4148 Pfeffingen
Galatioto Leonardo, Stud. chem. HTL, Ritterstrasse 24, 3047 Bremgarten

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

Chronik

Ehrungen – Ernennungen

Prof. Dr. *Giorgio Semenza*, Professor für Biochemie an der ETH Zürich, wurde anlässlich der Tagung der «International Union of Biological Sciences» in Helsinki die silberne Medaille der Universität Helsinki verliehen.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. *Hans Peter Geering*, dipl. Ing. ETH, wurde zum ausserordentlichen Professor für Mess- und Regeltechnik gewählt.

ETH-Professor neuer Präsident des Weltverbandes der Chemiker, IUPAC



Prof. Dr. Heinrich Zollinger, Ordinarius für Textil- und Farbstoffchemie und Alt-Rektor der ETH-Zürich, seit August 1977 Vizepräsident der IUPAC (*International Union for Pure and Applied Chemistry*), hat an der Generalversammlung vom 2.–10. September 1979 in Davos für die Amtsperiode 1979–81 das Präsidium dieses Weltverbandes übernommen. Prof. Zollinger löst Prof. G. Smets (Belgien) im Amte ab.

Die IUPAC ist heute mit ihren sechs Divisionen (Anorganische, Organische, Physikalische Chemie; Makromolekulare, Analytische und Angewandte Chemie) sowie einer Sektion für Klinische Chemie, der grösste internationale wissenschaftliche Verband. Er zählt als Dachverband der nationalen Chemikerverbände und -gesellschaften rund 300 000 Chemiker zu seinen Mitgliedern. Aufgabe der Union ist es, die Zusammenarbeit zwischen den Chemikern der Mitgliedstaaten zu fördern, Probleme von internationaler Wichtigkeit in reiner und angewandter Chemie zu studieren und zu lösen und zum Fortschritt der Chemie beizutragen. Ihre Hauptaufgabe ist es, die chemische Nomenklatur, Definitionen, Einheiten und Symbole zu koordinieren und fest-

zulegen, damit alle Chemiker der Welt dieselbe wissenschaftliche und technische Sprache sprechen.

Die IUPAC ist von den Regierungen der Staaten ihrer Mitglieder unabhängig, arbeitet aber eng mit öffentlichen Ämtern, Verwaltungen und internationalen Organisationen zusammen. So setzt sie sich z.B. mit der OECD zur Lösung technischer Probleme, mit der UNESCO auf dem Gebiete des Chemieunterrichts auf Mittel- und Hochschulstufe zur Hebung dessen Ausbildungsstandards in Entwicklungsländern ein.

Prof. Zollinger will sich während seiner Amtszeit insbesondere dem Forschungsprojekt CHEMRAWN (*Chemical Research Applied to the Worlds Needs*) zuwenden, das der chemischen Forschung im Dienste der Bedürfnisse der Menschheit dient. Es geht dabei vor allem um die Erforschung einer besseren Nutzung der vorhandenen Rohstoffquellen.

Ferner wird sich Prof. Zollinger für eine gezieltere Koordination zwischen Wissenschaft und Industrie einsetzen, und er hofft auf eine intensivere Zusammenarbeit der IUPAC mit der chemischen Industrie.

Schweizer Mitglied der IUPAC ist das *Schweizerische Komitee für Chemie*, welches selbst eine Art Dachorganisation der verschiedenen chemischen Vereinigungen ist (Schweiz. Chemische Gesellschaft, Schweizer Chemiker-Verband, Schweiz. Gesellschaft für Analytische und Angewandte Chemie, Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie, Schweiz. Gesellschaft für Biochemie, Schweiz. Gesellschaft für Klinische Chemie und die Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie [SGCI]).

P.I. – ETHZ

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 8. November 1979: Professor Dr. *I. Fleming* (Cambridge University, England), Some Uses of Silicon Compounds in Organic Syntheses (um 16.45 Uhr im grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19).

Biozentrumskolloquium Basel. 12. November 1979: Dr. *Piotr Slonimsky* (Centre de Génétique Moléculaire, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette), Complementation within a split gene and the guide RNA concept of gene expression (um 16.00 Uhr, Raum 102, Klingelbergstrasse 70).

Berner Chemische Gesellschaft. 31. Oktober 1979: PD Dr. *Walter Riesen* (Institut für klinisch-experimentelle Tumorforschung, Tiefenaustrasse 112, 3000 Bern), Struktur und Wirkungen der Antikörper (um 16.30 Uhr im Hörsaal für anorganische Chemie, Freiestrasse 3).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 30. Oktober 1979: Dr. *W. Eggenberger* (Eidg. Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil), Von der Traube zum Wein (um 20.00 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Freiburg). – 9. November 1979: Prof. Dr. *R. H. Martin* (Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences), Aspects saillants de la chimie des Hélicènes (um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Freiburg).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 14. November 1979: Professor Dr. *Albert Renken* (Ecole polytechnique de Lausanne, Institut de Génie Chimique), Amélioration de Réacteurs Chimiques par des Procédés Non-Stationnaires (um 17.30 Uhr Auditoire B 7, Ecole polytechnique de Lausanne).

Chemische Gesellschaft Zürich. 7. November 1979: Prof. Dr. *K. Schaffner* (Max Planck-Institut, Strahlenchemie, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr), Photo- und Thermochemie eines Benzoyl-

naphthovarilen-Systemen. Reaktionsmechanismen von «di- π -menthan» Umlagerungen. 21. November 1979: Prof. Dr. H. J. Hansen (Institut de Chimie Organique, Université de Fribourg, 1700 Fribourg), Photochemie von Allylbenzol-Derivaten (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D2 des Chemiealtbaus der ETH Z, Universitätsstrasse 6, 8092 Zürich).

Buchbesprechungen

Inorganic Chemistry Concepts

Vol. 3: Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. By P. Gütlisch., R. Link and A. Trautwein. X + 280 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Bound DM 76,-.

Nachdem nun die drei ersten Bände der neuen Serie «Inorganic Chemistry Concepts» erschienen sind, stellt sich die Frage nach dem Konzept, welches die Herausgeber der Reihe zugrunde gelegt haben. Die Frage drängt sich beim dritten Band «Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry» besonders auf, weil hier nicht Konzepte, sondern eine physikalisch-chemische Untersuchungsmethode zur Diskussion stehen. Wo bleibt neben den zahlreichen Büchern und Übersichtsartikeln, welche sich mit dem Mössbauereffekt und der darauf beruhenden spektroskopischen Methode und ihren Anwendungen in Physik und Chemie befassen, noch Platz für ein «Konzept» Mössbauerspektroskopie?

Die Autoren des vorliegenden Bandes haben sich aus dem Dilemma nicht befreien können. Gemäss Vorwort richtet sich der Test sowohl an Spezialisten wie Nicht-Spezialisten auf dem Gebiet der Mössbauerspektroskopie. In den ersten fünf Kapiteln (50 Seiten) werden die Prinzipien des Mössbauereffekts, Hyperfeinwechselwirkungen, experimentelle Aspekte der Mössbauerspektroskopie sowie Methoden der mathematischen Auswertung von Mössbauerspektren kurz eingeführt. Die Darstellung ist sehr knapp, als Einführung in die Methode wenig geeignet, aber durchaus brauchbar für einen ersten groben Überblick. Das sechste Kapitel ist umfangreicher und befasst sich mit der Interpretation von Mössbauer-Parametern von Eisenverbindungen. Hier wurde eine Auswahl getroffen mit dem Hauptgewicht auf Fragen der elektronischen Struktur und der chemischen Bindung. Im Gegensatz dazu wird im Kapitel sieben «Mössbauer-aktive Übergangsmetalle ausser Eisen» bei der zitierten Literatur Wert auf Vollständigkeit gelegt. Das letzte Kapitel «Einige spezielle Anwendungen» enthält einen Katalog (über 20 Unterkapitel auf 50 Seiten) von Anwendungsmöglichkeiten der Mössbauerspektroskopie, welche dem Nicht-Spezialisten grösstenteils unbekannt sein werden. Ein Konzept ist hier schwerlich zu erkennen. Es bleibt die Hoffnung auf den vierten Band.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage.

Np, Pu...-Transurium Elements-Index. Von Ursula Hettwer. VI + 243 pages. 1979. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 555,-.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. W - Wolfram, Ergänzungsband B 2: Oxide. Hauptredakteur: Hartmut Katscher. 1979, 60 Fig., XVIII, 225 Seiten. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 534,-.

Mit der Behandlung des Sachgebiets «Wolfram und Sauerstoff» wurde bereits im Ergänzungsband B1 begonnen. Die Diskussion wird im vorliegenden Band B2 «Oxide» fortgeführt. In einigen

kurzen Abschnitten werden zunächst die in der Gasphase gefundenen Wolframoxid-Ionen sowie feste Lösungen von Sauerstoff in Wolfram behandelt. Der δ -Phase des Wolfram (IV)-Oxids WO_2 ist ein ganzes Kapitel gewidmet. Die Beschreibung einer Reihe von Oxiden mit intermediärer Zusammensetzung zwischen WO_2 und WO_3 bildet die Brücke zum umfangreichen Kapitel «Wolfram (VI)-oxid WO_3 », welches zwei Drittel des Bandes umfasst. WO_3 ist das bestuntersuchte Wolframoxid. Es spielt bei der Herstellung von metallischem Wolfram eine Rolle. Deshalb gibt es vor allem über die Reduktionsreaktionen eine beachtliche Zahl von Publikationen. Zum Schluss werden auf vier Seiten eine Reihe ungesicherter Oxide aufgeführt und die nur durch Fremdionen stabilisierte Phase $(M,W)/O_{14}$ kurz beschrieben. Die Literatur ist bis Ende 1977 berücksichtigt.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Eisen-Organische Verbindungen, Teil C1: Zweikernige Verbindungen 1. Redakteur: Ulrich Krüerke. 61 Fig., XIV + 292 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1979. Gebunden DM 661,-.

Die systematische Verarbeitung der Literatur über Eisen-Organische Chemie durch das Gmelin-Institut erfolgt in drei Serien. Dabei werden Ferrocen und seine Derivate in der Serie A behandelt, einkernige Verbindungen in der Serie B, während Serie C schliesslich der Zusammenstellung der zwei- und mehrkernigen Substanzen gewidmet ist. Der soeben erschienene erste Band der Serie C beschäftigt sich mit zweikernigen Eisen-Organischen Verbindungen, deren Liganden nur über ein C-Atom an Eisen gebunden sind (1L -Liganden). Die Literatur ist bis Beginn 1978 verarbeitet worden. Die intensive Tätigkeit auf diesem Gebiet hat zur Folge, dass in der Serie C noch mindestens drei weitere Bände erscheinen werden. Im ersten Band werden vorwiegend zweikernige Eisen-Verbindungen mit Carbonylliganden beschrieben. Der grobe Aufbau ist durch folgende Abschnittstitel skizziert: Carbonyle ohne Fe-Fe-Bindung, Carbonyle mit Fe-Fe-Bindung, Carbonyle mit weiteren 1L -Liganden. Zur besseren Übersicht über die Vielzahl der behandelten Verbindungen wird reichlich von tabellarischen Zusammenstellungen spektroskopischer Daten Gebrauch gemacht. Zusätzlich finden sich viele Illustrationen der Molekülstrukturen. Das Aufsuchen der Information wird erleichtert, indem der Band mit einem Formelregister (C_4 - C_{106}) und einem Ligandenregister schliesst.

A. Ludi

Crystals

Growth, Properties and Applications. Vol. 1. Editor: C. J. M. Rootjans. 79 fig., 8 tables, VI + 139 pages. 1978. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York. Cloth DM 58,-.

Die präparative anorganische Chemie hat seit der schnellen industriellen Verbreitung der Halbleitertechnik in der Industrie eine beträchtliche Wandlung durchgemacht. Die universellen Handbücher wie der «Brauer» sind einerseits nicht zu ersetzen, aber auf der andern Seite unvollständig. Eine Arbeitsrichtung, die sich «Kristallzüchtung» (engl. Crystal Growth) nennt, hat sich von den Routine-Laborverfahren soweit weg entwickelt, dass sie selbständig geworden ist. Aus diesem Grunde erhielt die Buchserie, deren erster Band hier zu besprechen ist, einen so eigentümlichen Namen. Im vorliegenden Band 1 werden einige ausgewählte Verbindungsgruppen, nämlich diejenigen mit magnetisch interessanten Eigenschaften, herausgegriffen: Verbindungen des Granat-Typs, des Spinell-Typs sowie einige weitere. Im ersten Teil des Buchs handeln Tolksdorf und Welz die Züchtung von Granat-Typ-Verbindungen aus Lösung bei hohen Temperaturen ab. Dabei stellen sie, ausgehend von einer ganz kurzen Strukturbeschreibung, einige Phasendiagramme vor und besprechen die wichtigsten für diese Verbindungen üblichen Kristallzüchtungs-Methoden, unter Berücksichtigung thermodynamischer Gegebenheiten. Unter «Lösung» verstehen die Autoren

hier auch Schmelzen. – Ein zweiter Teil des Buchs befasst sich mit Gadolinium-Gallium-Granat, ein dritter mit epitaktischem Wachstum von Granaten aus flüssiger Phase, und ein vierter mit der Hydrothermalsynthese einer Reihe weiterer Verbindungsgruppen. Der Schlussteil beschreibt ausführlich den Bridgman-Prozess, d.h. die Herstellung von Ferriten aus Rohchemikalien durch Erschmelzen im Tiegel und anschliessendes Einkristallzüchten aus ebendiesem Zwischenmaterial in einem Temperaturgradienten. Alle Teile des Buchs geben wichtige Informationen über Schmelzdiagramme, Phasendiagramme, Arbeitsmethoden und andere Einzelheiten, die in den letzten Jahren zu Bedeutung gelangt sind.

R. Giovanoli

Encyclopaedia of Antibiotics

Second Edition. Von John S. Glasby. 467 Seiten. John Wiley + Sons. Chichester/New York/Brisbane/Toronto 1978. Bound £ 24.–.

This book lists in a handy volume of 467 pages well over 2000 antibiotics. The order is alphabetic and those compounds that carry a code number rather than a name are to be found under «antibiotic». The information presented comprises the empirical and, if known, the structural formula, the source, the principle of isolation, some hints at solubility, some data on optical rotation and absorbance spectrometry, the melting point, the major antimicrobial action and some indication of acute toxicity. The mechanism of action is not discussed.

The obvious design of the book makes for comprehensiveness in the listing, whereas the information about details is no more than a first orientation and will not allow the reader to draw instructions for practical work. However, each entry is supplemented with one single to two dozen quotations both from the scientific and patent literature up to 1978 which will enable one to find a lead into the knowledge about each substance. The book will thus be immensely useful to chemists, biologists and doctors in quest of the latest information even about the more esoteric antibiotics. For those who are simply curious the book is the ideal «who's who» in antibiotics. The author deserves high praise for having undertaken this task of hercules in favour of all those desperately lost in the maze of literature dealing with this particularly intricate field of biochemicals.

The presentation is very pleasant: the printing is clear, the sentences readable, abbreviations are used with moderation, the crossreferences between different names extremely simple and the structural formulas very cleanly.

H. J. Schatzmann

Chemische Lebensmittelkonservierung

Stoffe Wirkungen Methoden von E. Lück. 1 Abb., 36 Tab. XX + 280 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Gebunden DM 58.–.

Es ist dem Autor zu verdanken, erstmals seit dem Erscheinen des klassischen Werkes von Souci und Mergenthaler («Fremdstoffe in Lebensmitteln mit besonderer Berücksichtigung der Konservierungsmittel») wieder eine ausführliche Monographie über die Konservierungsmittel in Lebensmittel verfasst zu haben. Er hat es verstanden, viele neue Daten und Erkenntnisse systematisch und übersichtlich für jeden einzelnen der behandelten Stoffe zu ordnen und darzustellen. Er beschreibt jeden einzelnen Stoff unter folgenden Themenkreisen: Synonyme, Geschichte, Handelsformen, Eigenschaften und Analytik, Herstellung, gesundheitliche Aspekte, lebensmittelrechtliche Zulassungen, Wirkung gegen Mikroorganismen, Anwendungsgebiete.

Einleitend werden die allgemeinen Aspekte der Konservierung behandelt und auch die toxikologischen Beurteilungskriterien diskutiert. Abschliessend wird zudem eine Gruppe von Konservierungsmitteln mit nur untergeordneter Bedeutung kurz beschrieben.

Das Buch richtet sich nach den Worten des Verfassers an den Praktiker mit wissenschaftlichem Interesse und stellt dank seinem

Aufbau gleichsam ein Nachschlagewerk dar. Es verweist auf über 500 Literaturstellen. Trotzdem bleiben für den interessierten Leser gelegentlich noch Fragen offen, deren Beantwortung der wirklich Interessierte eigentlich gerade von einem derart ausführlichen Werk erwartet hätte. Angesichts der bewusst knappen Darstellung analytischer Methoden würde im Untertitel des Buches der Begriff «Anwendungen» (anstelle von «Methoden») den Schwerpunkt des Buches wohl besser wiedergeben.

E. Baumgartner

Chemie und Hochschule

Von Heinrich Zollinger. 163 Seiten, broschiert. Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart 1978, Fr. 19.50.

Das Buch ist als Band 11 der Schriftenreihe «poly» der ETH Zürich herausgekommen mit dem Untertitel: Beiträge zum Komplementaritätsdenken in Lehre und Forschung. Der erste Teil «Chemie und Hochschule» enthält überarbeitete Veröffentlichungen aus den Jahren 1971 bis 1978, in denen Zollinger Erfahrungen und Überlegungen niederlegte, die er als Industrieforschungschemiker und als Hochschuldozent – seit 1960 ist der Autor Professor für Textil- und Farbstoffchemie an der ETHZ – gemacht hat. Er stellt dabei die Chemie in den Rahmen eines grösseren Ganzen und zeigt dabei die fächerverbindenden Zusammenhänge. Mit besonderem Genuss wird der Chemiker das Kapitel lesen: Das Farbsehen des Menschen – ein interdisziplinäres Forschungsproblem zwischen Natur- und Humanwissenschaften. Der Frage nach den Wegen und Zielen der Chemie in Unterricht und Forschung an der Hochschule gelten weitere Betrachtungen.

In den Jahren 1973 bis 1977 hatte Prof. Zollinger das verantwortungsvolle und arbeitsreiche Amt des Rektors der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich inne, ohne deswegen seine Verpflichtungen als Dozent aufzugeben. Der zweite Teil «Gegenwartsfragen der Hochschulen» enthält Ansprachen und Publikationen des ETH-Rektors Zollinger zu aktuellen Fragen betreffend Struktur und Führung der Hochschulen sowie des Studiums. Hier sind nicht nur die Dozenten, sondern auch die Studenten direkt angesprochen, letztere z.B. mit Kapiteln wie: Sinn und Ziel des Doktorierens. Das heisse Eisen der studentischen Forderung nach Mitbestimmung wird allerdings direkt nicht aufgenommen, wie denn das Buch überhaupt nicht polemischen Charakter hat.

Beim Hinweis auf die kürzlich eingeführte Sonderregelung für die Aufnahme von HTL-Absolventen an die ETHZ schreibt der Autor: «Sie (d.h. diese Regelung) beweist, dass unkonventionelle „Experimente“ an der ETH möglich sind; sie beweist aber auch, dass eine seriöse Vorbereitung von Reformen wichtiger ist als Trompetenstöße für schlagwortartige, nicht überdachte Postulate falsch verstandener Demokratisierungsprozesse. – Im Zusammenhang mit den Hochschulen geht es bei der Demokratisierung darum, die offensichtlichen Rangunterschiede zwischen akademischen und nichtakademischen Berufen zum Verschwinden zu bringen.» Zollinger schreibt einen vorbildlich klaren, leicht lesbaren Stil. Jeder, der an Hochschulfragen und der Stellung der Chemie im Bildungswesen interessiert ist, wird das kleine Buch mit Interesse lesen.

H. Nitschmann

Informationsbroschüre

Die Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik des SIA (Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein) hat unter der fachkundigen Leitung von ETH-Professor Dr. Fritz Widmer eine Informationsbroschüre über die Berufe des Chemie- und Verfahrensingenieurs geschaffen. Die Broschüre kann kostenlos bei einem der folgenden ETH-Institute bezogen werden:

- Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH-Zentrum, 8092 Zürich, Tel. 01/326211, intern 3048
- Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH-Zentrum, Tel. 01/326211, intern 2510.

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Automatische HPLC: Systemkontrolle und Daten- auswertung

Als weitere Glieder in der Reihe der Komponenten für die automatische HPLC sind die Bausteine Data Module M-730 und System Controller M-720 entwickelt worden. Diese beiden Module, die einzeln oder gemeinsam eingesetzt werden können, bilden das Waters Intelligent Information Processing (WIIP) System. Die einfache Programmierung jeder einzelnen Komponente ergibt eine grosse Flexibilität in deren Anwendung. Da die zur Analyse und Auswertung benötigten Parameter, wie auch die programmierten Parameter des Probenaufgabeautomaten WISP, auf einem Magnetband gespeichert werden können, ist gewährleistet, dass die gleiche Analyse zu einem späteren Zeitpunkt oder mit einem anderen System unter genau gleichen Bedingungen gefahren wird.

Der Waters System Controller M-720 steuert und überwacht bis zu drei Lösungsmittelfördersysteme, kann bis zu 48 verschiedene Parametersätze speichern und zeigt den gegenwärtigen Systemstatus auf dem eingebauten Bildschirm an. Die Kontrolle von drei Waters Pumpen erlaubt die Verwendung ternärer Mischsysteme in isokratischer oder programmierter Arbeitsweise oder als weitere Anwendungsmöglichkeit den Einsatz des dritten Lösungsmittelfördersystems für die «post column» Derivatisation. Die Möglichkeit der Parameterspeicherung erlaubt die effiziente unüberwachte Methodenentwicklung.

Das Waters Data Module M-730 ist ein Zweikanal-Printer/Plotter und Einkanalintegrator. Damit kann neben der quantitativen Erfassung eines Detektorsignals eine zweite Informationsspur geschrieben werden. Diese kann zur visuellen Interpretation eines zweiten Detektorsignals dienen, die Druckverhältnisse registrieren oder den Verlauf des Gradientenprofils aufzeichnen. Die kompakte Darstellung von chromatographischer Aufzeichnung und quantitativem Resultat erleichtert das übersichtliche Ablegen und Ordnen der Analysenresultate. Wird das Data Module M-730 in Verbindung mit dem System Controller M-720 und/oder dem Probenaufgabeautomaten WISP eingesetzt, so werden auch diese System Parameter gleichzeitig ausgegeben.

Die Kommunikation aller mikroprozessorgesteuerten Komponenten erfolgt über ein Informationstransfersystem (Intellink). Mit

dieser Philosophie muss der Benutzer nur wirklich notwendige Komponenten anschaffen, kann das System aber jederzeit ergänzen und hat damit immer eine HPLC Anlage mit optimaler Leistung zur Verfügung. Auch ist Flexibilität und Ausbaufähigkeit eines Systems für die Zukunft gewährleistet.

Leserdienst 35

Neues Rechnerkonzept von Hewlett-Packard: Programmierbarer Taschenrechner mit Peripheriegeräten

Hewlett-Packard kündigt heute den neuentwickelten programmierbaren Taschenrechner HP-41C an, der durch die Kombination zusätzlicher Einsteckmodule und Peripheriegeräte zu einem leistungsfähigen und flexiblen, tragbaren Rechnersystem erweitert werden kann. Die Tastatur des HP-41C erlaubt dem Anwender, die Funktionen seinen persönlichen Anforderungen anzupassen. Der HP-41C ist mit einer alphanumerischen Flüssigkristallanzeige (LCD) und einem Permanent Speicher ausgestattet, der die vom Anwender eingegebenen Daten und Programme auch dann speichert, wenn der Rechner ausgeschaltet wird. Dem Anwender stehen in der Grundausführung 448 Bytes Speicherkapazität zur Verfügung. Die Speicherkapazität kann mit Hilfe zusätzlicher Speichermodule um den Faktor 5 erweitert werden. Der Taschenrechner beinhaltet 130 mathematische, wissenschaftliche und statistische Funktionen, die vor allem in den Fachbereichen Baustatik, Vermessung, Hydraulik, Statistik, Mathematik, Chemie, Klimatechnik und Finanzwesen angewendet werden können.

Von jedem Anwender frei programmierbare Tastatur

Einmalig an der Tastatur des HP-41C ist, dass der Benutzer die Zugriffsmöglichkeiten auf insgesamt 130 vorprogrammierte Funktionen erweitern kann. Hinzu kommen noch weitere Funktionen der Einsteckmodule und vom Anwender geschriebene Programme.

Grosse Auswahl an Peripheriegeräten

Über 4 Ein-/Ausgabenanschlüsse (bidirektionale Datenanschlüsse) können weitere Peripheriegeräte angeschlossen werden. Dies sind bei Einführung weiterer Speichermodule ein Magnetkartenleser, ein «intelligenter» Drucker, der auch Kurven darstellen kann, und spezielle Anwendungsmodule. Ein Markierungsleser für Strichkodierungen wird in Kürze lieferbar sein.



Anwendungsbezogener Dialogbetrieb mit dem Rechner

Die alphanumerische Adressierungs- und Anzeigemöglichkeit des HP-41C erlaubt dem Anwender, Programme in Englisch zu benennen, woraus sich der Vorteil ergibt, dass über entsprechende Nachrichten Rechen- oder Programmfehler sowie der Programmstatus ausgewiesen werden können. Die Anzeigemöglichkeit von Schriftzeichen erlaubt es, Bedienerführungsinformationen für die Dateneingabe in die Programme einzubeziehen.

Jeder Benutzer kann die Tastatur entsprechend seiner Anwendung gestalten

Ein vielseitiges Merkmal des HP-41C ist, dass fast jede Funktion – einschliesslich der im Rechner vorprogrammierten oder der vom Anwender nachträglich erstellten Programme – jeder Taste auf der Tastatur zugeordnet werden kann. Diese Möglichkeit erlaubt dem Anwender, den Funktionssatz, den er am meisten braucht, auszuwählen und an der für ihn günstigsten Stelle zu platzieren. Durch die Mehrfachbelegung der Tastatur können die den Tasten neu zugeordneten Funktionen entsprechend umbenannt werden.

Ein Magnetkartenleser ermöglicht den Aufbau einer eigenen Programmbibliothek

Der Magnetkartenleser erlaubt dem Benutzer, Programme, Daten und Adressenzuordnungen auf Magnetkarten miteinander zu verbinden und sie dann zu einem späteren Zeitpunkt in den Rechner zu speichern. Dies können sowohl Programme aus der Hewlett-Packard Anwenderbibliothek als auch von anderen Benutzern entwickelte Programme sein. Der Magnetkartenleser wird genauso wie die Speichermodule an einen der bidirektionalen Datenanschlüsse angeschlossen und ist somit ein Bestandteil des Rechners.

Datenspeicherung ist ein wichtiger Faktor beim HP-41C Kartenleser

Über entsprechende Benutzerbefehle können die Karten so eingelesen werden, dass das Programm nur ausgeführt, nicht aber

aufgelistet oder geändert wird. Dadurch werden der private Charakter und die Eigentumsrechte der von den Anwendern entwickelten Programme geschützt. Mit dem HP-41C Kartenleser können auch die für die Rechner HP-67 und HP-97 entwickelten Programmkarten eingelesen werden. Diese werden beim Einlesen automatisch in die Maschinensprache des HP-41C übersetzt.

«Intelligenter» Drucker druckt Kurven und Daten aus

Zur Aufzeichnung von Berechnungen, zur Programmaufistung und für grafische Darstellungen kann ein geräuscharmer Thermo drucker angeschlossen werden. Mit Hilfe einer 7×7-Matrix können die vom Benutzer eingegebenen Ziffern, Gross- und Kleinbuchstaben und Sonderzeichen gedruckt werden. Solange der Drucker am HP-41C angeschlossen ist, können grafische Darstellungen von Daten oder Programmen im Rechner mit hoher Auflösung gedruckt werden.

Fertige Programme aus zahlreichen Anwendungsgebieten

Diese Programmodule – jedes enthält mehr als 4000 Programmschritte – werden einfach in den Rechner gesteckt und ermöglichen eine fortschrittliche Probenlösung für verschiedenste Anwendungen. Jedes Modul wird zusammen mit einem ausführlichen Handbuch und einer Beschreibung für die anderweitig belegten Tasten zur Wiedergabe der Programmfunktionen geliefert. Bei Einführung des Rechners sind Module für Anwendungen im Bereiche Mathematik, Finanz und Statistik verfügbar.

Preisgünstige Software für die wichtigsten Gebiete

Anwender des HP-41C werden auf die verschiedenartigsten Softwarepakete zugreifen können. Dabei kann der Benutzer zwischen 25 Büchern aus der europäischen HP-Programmbibliothek mit Lösungsbeispielen aus allen wichtigen Gebieten und mehr als 3000 Programmen auswählen. Darin findet man die aufgelisteten Programmschritte für manuelle Programmeingabe, und wenn der Markierungsleser lieferbar ist, die strichkodierte Programmkarten zum automatischen Laden der Programme.

Lokale Software für den HP-41C

Für den HP-41C sind bereits lokale Softwareprogramme für die Bereiche Baustatik, Vermessung und Hydraulik in Entwicklung.

Permanent-Speicher spart Zeit und Energie

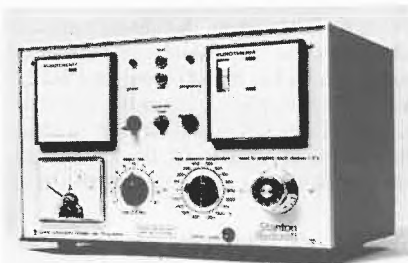
Der Permanent-Speicher des HP-41C speichert alle in den Rechner eingegebenen Informationen, einschliesslich der abgespeicherten Daten, Programme und Adressschlüssel. Dies gilt auch bei ausgeschaltetem Rechner. Wird der Rechner wieder eingeschaltet, sind alle Informationen sofort wieder verfügbar. Das bedeutet, dass der Anwender Programme, die laufend gebraucht werden, nur einmal eingeben muss.

Sie bleiben im abgeschalteten Rechner solange betriebsbereit, bis sich der Anwender entschliesst, sie zu ändern oder zu löschen.

Leserdienst 38

Preiswerter Temperatur Programmer

Die LUP Serie erlaubt die präzise Temperaturregelung von Laboröfen, wobei lineare Temperaturprogramme und -zyklen mit

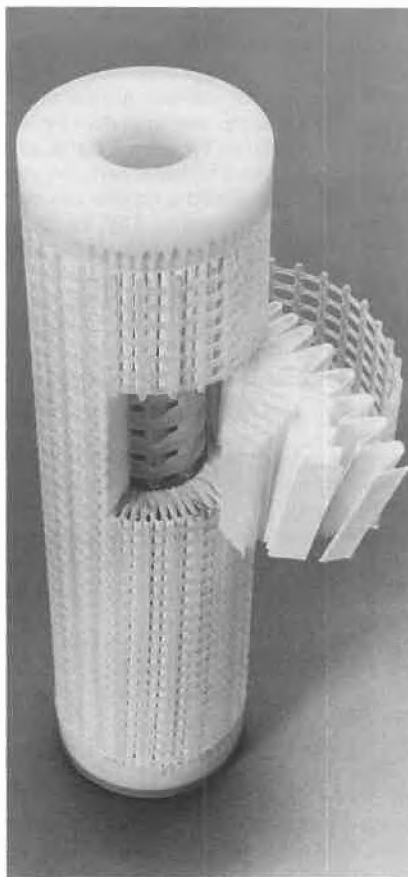


einstellbaren Heizraten zwischen 0,5 und 40°C/Min. gefahren werden können. Die Leistungsstufe lässt je nach Modell Ströme bis 15, 25 und 40 Ampere zu. Angepasste Thermoelemente erlauben eine präzise Temperaturführung bis 1650°C.

Leserdienst 39

Mehr Sicherheit

Die neuen SARTOBRAN-Membranfilterkerzen gibt es mit Zweifachmembran. Diese plissierten Kerzen bestehen aus einem Poly-



propylen-Stützkörper, einer 0,2 µm-Membran und wahlweise einer zusätzlichen 0,45, 0,8 oder 1,2 µm-Membran und einem Vorfilterkarton aus reiner gebleichten, biologisch inerten Zellulose. Ein Polyestergerewebe wird als Stützgewebe, Silikon als Dichtung und Epoxidharz zur Verklebung verwendet. Die Kerze gibt nach einer Vorspülung (10 l/Kerze) weniger als 1 Partikel (Fasern eingeschlossen) pro ml zwischen 5 und 50 µm ab.

Die Gesamtfeststoff-Abgabe, die Abgabe oxidierter Substanzen und der Chloridgehalt liegen unter den in der USP XIX geforderten Werten. Die Kerze kann mehrmals bei 121°C autoklaviert werden. Die Gehäuse sind aus Edelstahl mit Sanitary-Anschlüssen, die Baugrößen 0,4 bis 3,6 m². Die Industriegehäuse-Baureihe geht bis 6 m² und hat Anschlüsse nach DIN 11851.

Den neuen Prospekt über Sartobran-Filterkerzen und -Kerzengehäuse verlangen mit:

Leserdienst 40

Messplatz für die enzymatische Lebensmittelanalyse

Enzymatische Analysemethoden werden immer mehr für die Untersuchung von Lebensmitteln herangezogen. Mit diesen Methoden lassen sich zahlreiche Komponenten rascher und einfacher bestimmen. Zur Durchführung der Analyse benötigt man ein im UV- und sichtbarem Spektrum arbeitendes Spektrallinienspektrometer, da die meisten Messungen mit den Wellenlängen 334 nm oder 365 nm vorgenommen werden. Vereinzelt werden auch noch die Wellenlängen 405 nm, 492 nm und 578 nm benötigt.



Für die enzymatische Routineanalyse eignet sich infolge seiner Konzeption besonders das Digital-Photometer LP 6A der D.B.Lange AG. Es ist ein kompakter Enzym- und Substratmessplatz mit thermostatisierbarem Küvettenwechsler und eingebautem Ergebnisdruker, sowie einfacher Bedienung. Das besondere am LP 6A ist der automatische Ablauf für die verschiedenen enzymatischen Methoden. An Messverfahren sind durchführbar:

- Extinktionsmessungen
- Endpunktmethode mit bekanntem Faktor
- Endpunktmethode mit Standard
- Kinetische Methoden mit abnehmender Extinktion

- Kinetische Methoden mit zunehmender Extinktion
- Kinetische Zweipunktmethoden

Die Messung wird durch Tastendruck gestartet und der Mikrocomputer übernimmt die Steuerung für den Programmablauf. Weitergehende Einstellungen sind daher nicht notwendig. Der Benutzer wird von der Gerätebedienung entlastet und kann sich auf die Probenvorbereitung konzentrieren. Der Ausdruck der Messwerte erfolgt im Takt von 6 s. Die Resultate werden 4stellig kommarichtig angezeigt und zusammen mit der Probennummer ausgedruckt. Mit dem Gerät kann sowohl automatisch, wie auch manuell gearbeitet werden. Als zusätzliche Leistung steht eine ausgebaute Sammlung von Analysenvorschriften und ein weites Programm an enzymatischen Reagenzien zur Verfügung.

Leserdienst 41

IG Präzisions- und Analysenwaagen von Sartorius

Sartorius-Präzisions- und Analysenwaagen – eine breite Palette modernster elektronischer Waagen in einem sehr ansprechenden modernen Design.



Der Wägebereich geht von 3 g (Ablesbarkeit 0,1 µg) bis 30000 g (Ablesbarkeit 1 g), die Anwendungen lassen sich dank programmierbaren Mikroprozessoren nebst dem Wiegen, auch auf Zählen, Plus-Minus-Wägungen, Tierwägungen, Mittelwertbildungen, Klassieren, Dichtebestimmungen fester Körper usw. erweitern. Sie sehen – nebst den vielseitigen Merkmalen auch vielseitige Anwendungen. Verlangen Sie den neuen Katalog «Waagen 79» mit

Leserdienst 42

Neues pH-Temperatur-Meter

Orion hat die Messung zweier wichtiger Parameter in einem Gerät vereint: pH und Temperatur. Das ideale Gerät für automatische Temperatur-Kompensation bei pH-Messungen mit zusätzlicher Kontrolle der Temperatur.

Spezifikation:

pH-Messung von pH 0,00 bis pH 14,00 ± 0,01 pH, Millivolt von + 1999 bis - 1999 mV, Temperatur von - 5°C bis + 120°C, Schreiber-Ausgang, Ausgang für Karl Fischer-Titrationen (- 10 µA).



Das Gerät ist ausgerüstet mit Netzkabel, Kurzschlusskabel, Elektrodenstativ und -halter, Temperaturfühler, Pufferlösungen pH 4 und 7. Und dies zu einem Preis, der Sie überraschen wird.

Leserdienst 43

Entflammbarkeit-Prüfgerät

Nachdem mehrere hundert Einheiten weltweit seit Jahren im Einsatz stehen, stellt Stanton Redcroft eine verbesserte Version des bewährten FTA (= Flammability Testing Apparatus) vor. Diese Einheit erlaubt, wie sein Vorgänger, die präzise Bestimmung des kritischen Sauerstoff-Index. Es erfüllt die Norm ASTM D-2863 «American Society of Testing Materials» sowie neuerdings auch eine Reihe von D.I.N. - Normen und «British Standards» für die Entflammbarkeitsprüfung verschiedener Stoffe.



Die leichte Bedienung erlaubt einen bequemen Einsatz in Forschung, Entwicklung und Qualitätskontrolle. Eine eindrucksvolle Referenzliste gehört zur Dokumentation.

Leserdienst 46

Schlauchpumpe mit geradliniger Kompression

In der Chemie-, Lebensmittel-, Bau- und Porzellanindustrie findet eine Schlauchpumpe mit geradliniger Kompression zum Fördern abrasiver Flüssigkeiten, Säuren und viskosen Medien Verwendung. Die selbstansaugende Pumpe liefert bei beliebiger Förderrichtung eine konstante Fördermenge.

Das Schlauchprofil ist einfach in der Formgebung und ohne Nahtstellen. Schwachstellen hat man mit Kunststoffgewebe verstärkt. Infolge Verwendung einer Vielzahl von Elastomeren erzielt man eine wesentlich gesteigerte Festigkeit. In Querrichtung erfolgt die Druckkraftverteilung symmetrisch. Der Hersteller hebt die Schlauchformstabilität besonders hervor. Longitudinale Spannungen sind beseitigt. Der verstärkte Rollenlaufweg setzt die Abnutzung herab. Zu den weiteren Vorteilen zählt der Hersteller die bessere Druckverteilung und die verringerte Werkstoffmüdigkeit. Ein weitgehendes Verwenden von Standardbauteilen vereinfacht die Wartung. Die Pumpe ist auch mit stufenlos veränderlichem Antrieb ausrüstbar.

Leserdienst 45

Sonicator, der Ultraschall-Desintegrator von Kontron

Neu im Kontron Programm ist der «Sonicator» (Ultraschall-Desintegrator) der Firma Heat Systems. Der «Sonicator» ist eine Quelle hochfrequenter Energie, die für viele Anwendungen in der biochemischen Forschung sowie in der Industrie gebraucht werden kann. Der Hochfrequenz-Generator ist volltransistorisiert. Die Bedienungselemente, nämlich Leistungsregler, Pulsiereinrichtung für intermittierendes Beschallen, Zeitschalter, sind bedienungsfreundlich auf der Frontplatte montiert. Das Herz des Schallwandlers besteht aus einem piezoelektrischen Kristall und arbeitet absolut wartungsfrei.



Der «Sonicator» ist ideal für:

- Auflösung schwer löslicher Substanzen
- Herstellung von Emulsionen
- Beschleunigung biologischer und chemischer Reaktionen
- Feinstverteilung nicht löslicher Substanzen in Flüssigkeiten
- Aufschliessen von Zellen und Gewebe, Sporen, Pilzen, Viren, Bakterien
- Homogenisieren

Leserdienst 44

Neue Feuchte-Messwertgeber

Mit der Einführung einer neuen Familie von Feuchte-Messwertgebern erweitert Rortronic AG die Einsatzmöglichkeiten seiner Feuchte- und Temperaturmessgeräte. Der maximale Messbereich der bisherigen Messwertgeber Q 100 und Q 100H war wie folgt ausgelegt:

10...95 % rF bzw. 10...100 % rF. Der Temperatur-Einsatzbereich war - 40... + 70°C (90°C kurzzeitig).

Ab sofort sind folgende neuen Messwertgeber erhältlich:

Typ	Messbereich	Genauigkeit	Temperatur-Einsatzbereich
DMS 100	1 ... 95 % rF	$\pm 2\%$ rF (1-95)	- 20 ... 100 °C
DMS 100H	1 ... 100 % rF	$\pm 2\%$ rF (1-100)	- 20 ... 100 °C
DMS 50	0 ... 50 % rF	$\pm 0,5\%$ rF (0-10) $\pm 2\%$ rF (10-50)	- 20 ... 100 °C
N 100H	60 ... 100 % rF	$\pm 2\%$ rF (60-100)	- 10 ... 50 °C



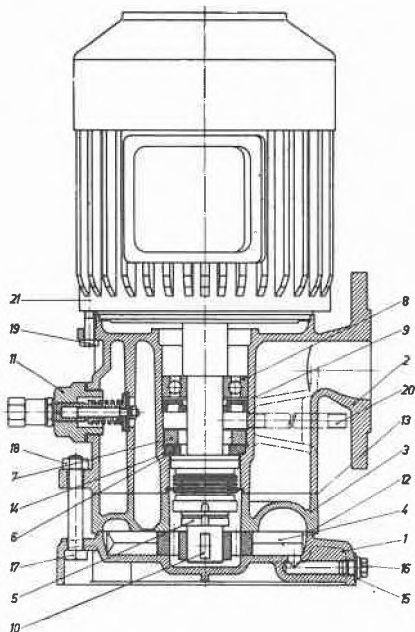
Die Genauigkeitsangaben sind bei 25 °C gültig. Die neuen Messwertgeber weisen den grossen Vorteil eines erhöhten Wider-

standes gegen Chemikalien auf (SO_2 , NH_3 usw.). Die DMS 100- und DMS 100H-Geber werden serienmässig mit dem tragbaren Instrument Rotronic Hygroskop BT geliefert. Der DMS 50-Geber wird besonders für alle Tieffuchtemessungen wie z. B. in der chemischen Industrie von Interesse sein. Der N 100H-Geber ist für Hochfeuchtemessungen wie z. B. Lagerung von Nahrungsmitteln, MIL-Tests usw. entwickelt worden.

Ein breites Programm von Fühlern und Messgeräten erlaubt die optimale Anwendung dieser neuen Geber für die Lösung zahlreicher Mess- und Regelprobleme.

Leserdienst 51

Gerne wählen wir für Sie die geeignete Pumpe aus.



Weitere ausführliche Unterlagen stehen zur Verfügung. **Leserdienst 71**

Balg-O-Matic-Dosierpumpen

Die Balg-O-Matic-Dosierpumpen arbeiten volumetrisch und sind selbstansaugend. Der Mengenbereich reicht von 5 bis 3020 ml/min und die Förderhöhe bis 35 m WS. Die Ansaughöhe beträgt bis max. 6 m WS. Die Fördermenge kann durch Verstellen der Hublänge vorgewählt werden. Die Polypropylenbälge mit Durchmessern von $\frac{1}{2}$ ", 1", 1 $\frac{1}{2}$ " oder 2 $\frac{1}{2}$ " können mit verschiedenen Getriebemotoren kombiniert werden. Dadurch ergibt sich eine ideale Anpassung der gewünschten Förderströme.



Diese Dosierpumpen sind als Single, Dual (Seite an Seite) oder Tandempumpen (mehrfach in Linie) lieferbar. Der Pumpenkörper aus Polypropylen ist der mechanischen Beanspruchung gut gewachsen und hat eine vorzügliche chemische Beständigkeit. Der Balg erlaubt, unter normalen Arbeitsbedingungen, Millionen von Huben. Die elastischen Kegelventile, die normalerweise in allen Balg-O-Matic-Dosierpumpen verwendet werden, haben sich seit Jahren bestens bewährt. Diese Pumpen eignen sich für den Einsatz in Laboratorien, ebenso für den Einbau in die verschiedensten Maschinen und Apparate.

Leserdienst 70

Pumpen für Lösungsmittel

Zum Fördern von Lösungsmitteln und Brennstoffen werden spezielle Anforderungen an die Pumpen gestellt:

- Lösungsmittel- und brennstoffbeständige, wartungsfreie Wellenabdichtungen
- gute Ansaughfähigkeit
- keine Gleitlager und trockenlaufsicher
- Ex-Schutz für den Antriebsmotor

Die speziell für Lösungsmittel und Brennstoffe entwickelte vertikale, selbstansaugende WPV-Seitenkanalpumpe erfüllt diese Anforderungen:

- Die elastomerfreie Metallfaltenbalg-Gleitringdichtung ist wartungsfrei und mit Tombak- oder Edelstahlbalg bestückt.
- Die Lagerung der Welle liegt ausserhalb der Flüssigkeit.
- Da keine Gleitlager notwendig sind, ist die WPV-Pumpe trockenlaufsicher, und die idealen Voraussetzungen für eine lange Lebensdauer sind geschaffen.
- Ein Überströmventil kann direkt in die Pumpe eingebaut werden.
- Ex-Motoren nach SEV Ex-e-T1 bis 4 sowie druckfest gekapselte Motoren nach PTB sind lieferbar.

Förderleistung: in 7 Baugrössen von 10 bis 600 l/min

Förderdruck: bis 40 m FIS

Material: Gehäuse und Stufen in GG-25 oder Edelstahl 1.4408. Laufrad in Ms, G-SnBz oder Edelstahl 1.4500. Welle aus Vergütungsstahl, Chrom- oder Edelstahl. Selbstverständlich eignet sich diese Pumpe auch für entsprechende Chemikalien und andere Flüssigkeiten.

Jetzt können Sie auf dem Labortisch soviel Flüssigkeiten, Lösungsmittel, giftige Substanzen und Radiochemikalien verschütten wie Sie wollen

Benchkote® - der Whatman-Einweg-Labortischbelag von der IG schützt gegen diese Flüssigkeiten. Dieses saugfähige Spezialpapier saugt Flüssigkeiten rasch auf und die beschichtete Rückseite verhindert das Durchdringen und schützt die Arbeitsfläche. Der Belag ist ausserordentlich reissfest (nass oder trocken) und kann nach dem Gebrauch problemlos verbrannt werden. Natürlich bietet er auch Schutz gegen Glasbruch und lässt sich auch für andere Arbeiten einsetzen.

Mit Benchkote® bleibt jeder Labortisch sauber - jederzeit.

Muster sind für Sie bereit. Verlangen Sie diese mit

Leserdienst 72

293 mm Edelstahl-Filtergeräte für grössere Flüssigkeitsmengen

Diese korrosionsbeständigen 293 mm Edelstahl-Filtergeräte von Gelman sind frei von Teflon-Beschichtungen, welche - auch so leicht - abbröckeln oder abblättern. Sie werden zur Klar-, Blank- oder Sterilfiltra-



tion grösserer Flüssigkeitsmengen in Industrie und Technik eingesetzt. An freier Filterfläche verfügen diese Geräte bis zu 15% mehr als andere Fabrikate, nämlich 587 cm². Ein einziger O-Ring dichtet die Filtermembran von 293 mm Durchmesser sehr weit aussen ab. Der zur Kontaminations-Vermeidung wahlweise hochglanzpoliert erhältliche Innenraum des Filtergehäuses hält nach abgeschlossener Filtration ein Minimum an Flüssigkeit zurück. Das Membranauflegesieb ist fotogeätzt und aus reinem, nicht-teflonisiertem Edelstahl. Sechs Handknöpfe erlauben ein leichtes, von Schraubenschlüsseln unabhängiges Abdichten des Filtergerätes nach der Montage. Drei nach aussen abgewinkelte Beine sorgen für grosse Standfestigkeit des 17 kg schweren Gerätes und ermöglichen ein leichtes Anbringen der Schlauchanschlüsse. Zwei Anschluss-Systeme stehen wahlweise zur Verfügung: fest eingeschweisste Klemmringflansche oder eingeschraubte Schlauchanschlüsse. Die Filtergeräte sind mit samt eingelegerter Gelman-Filtermembran autoklavierbar. Sie eignen sich für einen maximalen Betriebsdruck von $7 \cdot 10^6$ Pa (7 bar). Die 293 mm Edelstahl-Filtergeräte von Gelman sind für die Mikro- oder Keimfiltration von Lösemitteln, Wasser, Vitamin- oder Antibiotika-Lösungen, pharmazeutischen Lösungen und Sterilpräparaten usw. in Mengen von mehreren 100 Litern bestens geeignet.

Leserdienst 73

Schichtdickenmessgerät für die Messung unmagnetischer Schichten auf Stahl

Das Schichtdickenmessgerät Elektrottest F3, ein Produkt der Firma Elektro-Physik KG,

Köln, erlaubt zerstörungsfrei und genau die Messung von allen unmagnetischen Schichten wie Kupfer, Chrom, Kadmium, Messing, Farbanstriche, Emails, Kunststoffe, Oxide usw. auf Stahl.



Das Gerät hat 3 Bereiche für die Messung zwischen 1 my und 10 mm. Die direkte Messwertanzeige erfolgt auf einer Spiegelskala von 140 mm Länge. Die 1 polige, sehr kleine Sonde ist mit einem neuartigen Messsystem ausgerüstet. Der Messpol selbst besteht aus einem Werkstoff hoher Härte und Verschleissfestigkeit. Im Bedarfsfall kann der Messpol der Sonde des Typs F3 in einfacher Weise gegen einen neuen Pol ausgetauscht werden. Das Messsystem ist federnd in den Sondenhalter eingebaut und gewährleistet ein sicheres und kipffreies Aufsetzen der Sonde bei konstantem Aufdruck.

Eine V-Nut im Sondenhalter erlaubt auch an gekrümmten Oberflächen, wie z.B. an Rundprofilen, eine einwandfreie Schichtdickenmessung.

Das Gerät kann sowohl am Netz als auch mit 6 Babyzellen betrieben werden. Ausklappbare Aufstellfüsse ermöglichen die Schrägstellung des Gerätes für eine blickgerechte Ablesung.

Die Standardausrüstung des Schichtdickenmessgerätes Elektrottest besteht aus: Messgerät ohne Batterien, Sonde, Schichtdicken-Normalien und Bedienungsanleitung.

Technische Daten: Messbereiche: I = 0 ... 40 my, II = 35 ... 300 my, III = 0,25 ... mm ∞ ; Messtoleranz, bezogen auf mitgelieferte Einstellnormalien: $\pm 0,5$ my (0 ... 20 my), ± 1 Skalenteil (über 20 my); kleinste Messfläche $\varnothing$ 1,2 mm; kleinster Krümmungsradius des Prüflings: 1 mm konvex, 25 mm konkav, 5 mm konkav; kleinste Dicke des Trägermetalls: 0,3 mm; Abmessungen der Sonde: $\varnothing$ 12,5 mm $\times$ 37 mm; Abmessungen der Miniatur-Sonde: 8 mm $\times$ 8 mm $\times$ 170 mm; Betriebsdauer mit Batterien: 250 Stunden, Abmessungen: 300 mm $\times$ 220 mm; Gewicht: ca. 2 kg (ohne Batterien).

Leserdienst 74

UV-VIS Zweistrahl-Spektrophotometer 552

Als erstes Gerät bietet das neue Perkin-Elmer Zweistrahl-UV-VIS Spektrophotometer 552 dem Benutzer alle Vorteile der

modernen Mikrocomputertechnologie zum Preis konventioneller Zweistrahlgeräte. Was dort nur mit Hilfe von kostspieligen Zubehören erreicht werden kann, ist beim 552 standardmässig eingebaut.



Einfache Bedienung

Die obere und untere photometrische Messbereichsgrenze wird auf dem numerischen Tastenfeld in beliebigen Werten in Extinktion oder % Transmission eingegeben. Der Ordinatenbereich reicht von $-0,3$ bis $3 E$ und kann bis $0,001 E$ Vollausschlag gedehnt werden. Konzentrationswerte errechnet der Mikrocomputer automatisch nach vorheriger Eichung mit einem Standard. Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt durch einfaches Eintasten des gewünschten Wertes. Der Monochromator stellt sich automatisch auf diesen Wert ein.

Übersichtliche Digitalanzeigen

Ordinaten- und Abszissenwerte werden klar und deutlich auf zwei grossen Digitalanzeigen angezeigt. Das mühsame Interpolieren bei der Einstellung und Ablesung von Zwischenwerten entfällt. Eingestellte Geräteparameter wie Betriebsart, Monochromatorvorschub, Schreiberformat und Zeitkonstante werden übersichtlich durch Lichtpunkte markiert. Das Wechseln dieser Betriebsparameter erfolgt durch ein- oder mehrmaliges Drücken der entsprechenden Tasten.

Automatische Basislinienkorrektur

Nach dem Einschalten des Spektrophotometers 552 wird automatisch die Basislinienkorrektur bis auf eine maximale Abweichung von $\pm 0,001 E$ durchgeführt. Mit dem als wahlweises Zubehöer verfügbaren Modul zur Funktionserweiterung kann die Korrekturkapazität noch vergrössert und auf einen frei wählbaren Wellenlängenabschnitt angepasst werden.

Flexibles Schreibsystem

Der Kompensationsschreiber 561 wird durch den Mikrocomputer gesteuert. Der Schrittmotor-Abszissenanschub, gesteuert durch Pulse vom Mikrocomputer, garantiert einen exakten Synchronlauf zwischen Papier und Monochromator. Für die Ordinatenendehnung müssen keine Bereichswahlschalter am Schreiber eingestellt werden; der Mikrocomputer sorgt für die richtige Anpassung des vollen Schreiberausschlags an den gewünschten Bereich.

Grosser Ordinatenbereich

Der grosse photometrische Messbereich von $-0,3$ bis 3 Extinktionseinheiten zusammen mit dem bei der Registrierung lückenlos überstrichenen Wellenlängenbereich von 190 bis 900 nm machen das Spektrophotometer 552 zum idealen Gerät für die routinemässige Erstellung von UV-VIS Spektren. Die Auflösung lässt sich in Stufen von $0,25$; 1 ; 2 und 4 nm Halbwertsbreite leicht den jeweiligen Erfordernissen anpassen.

Automatischer Nullabgleich

Auf Tastendruck stellt der Mikrocomputer den 0 E- oder 100% -T-Wert ein. Der für die Stabilität eines Spektrophotometers wichtige Transmissions-Nullpunkt wird beim 552 automatisch bei jedem Chopperzyklus überprüft und eingestellt.

Vorjustierte Lampen

für den UV- bzw. VIS-Bereich ermöglichen das Auswechseln defekter Lichtquellen ohne weitere Justage der Lampen. Zur Schonung der Lampen können diese einzeln ein- oder ausgeschaltet werden. Bei nicht eingeschalteter Deuteriumlampe stoppt der Mikrocomputer den Registriervorgang bei 315 nm automatisch. Automatisch ist selbstverständlich auch der Lampenwechsel beim Registrieren vom VIS- zum UV-Bereich.

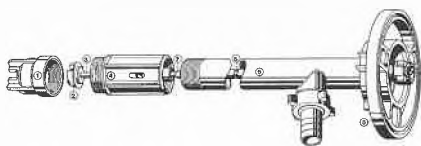
Leserdienst 75

Lutz – elektrische Fass- und Behälterpumpen

Eine Pumpe ist so gut, wie auch ihre Dichtungen an der Antriebswelle gut sind. Diese Erkenntnis gilt bei elektrischen Fass- und Behälterpumpen in besonderem Masse, weil die Abdichtung der verhältnismässig langen Antriebswellen durch die hohe Umdrehungszahl schneller verschleisst. Defekte Dichtungen lassen die Flüssigkeit im Wellenführungsrohr hochsteigen und im oberen Bereich über die Lagerung hinaustreten. Das bedeutet, besonders beim Zutritt aggressiver Flüssigkeiten rasche Korrosion und dadurch bedingt den Ausfall der Pumpe.

Lutz löste dieses Problem grundlegend anders, und selbst für den Kenner der Materie verblüffend, um nicht zu sagen revolutionär:

Lutz hat diese neue elektrische Fass- und Behälterpumpe so einfach konstruiert, dass Lutz auf alle Dichtungen verzichten konnte. Hieraus entstand die Lutz DL-Pumpe – die dichtsungslose Fasspumpe.



Wie ist nun diese neue dichtsungslose Fasspumpe gebaut? Die Zeichnung zeigt es: Eine denkbar einfache Konstruktion, die für alle umwälzenden technischen Neuerun-

gen symptomatisch ist. Hierbei hat sich Lutz das physikalische Grundgesetz, dass Wasser nicht den Berg hinaufläuft, zu eigen gemacht. Die Pumpe besteht aus wenigen Bauteilen, die kinderleicht montiert oder ausgewechselt werden können.

Der Lecklagerkopf (4) ist das Herz der Pumpe. Hier befinden sich die untere Lagerung der Antriebswelle (3) und die Ableitung für die Leckflüssigkeit, die in den Flüssigkeitsbehälter zurückgeführt wird und somit nicht ihren Lauf nach oben in das Wellenführungsrohr (5) nehmen kann. Der Pumpenfuß (1) ist so konstruiert, dass er gleichzeitig als Werkzeug zum Ab- und Aufschrauben des halbaxialen Laufrades (2) benutzt werden kann. Diese Laufradausbildung lässt Förderhöhen von 15 – 20 m erreichen, wobei Dichte und Viskosität der Flüssigkeit den Motor weniger belasten, als dies bisher bei den bekannten Förderschnecken der Fall ist.

Das Pumpenrohr (6) ist bei der NIRO-Pumpe im Bereich des Auslaufstutzens mit dem Wellenführungsrohr zu einem Stück verschweisst. Die Pumpwerke aus PP und PVDF sind im Aufbau vollkommen gleich. Die Antriebswelle besteht bei den NIRO DL-Pumpwerken aus Edelstahl rostfrei 1.4571.

Die PP- und PVDF-DL-Pumpwerke sind mit Antriebswellen aus Hastelloy C ausgerüstet. Diese werden im Wellenführungsrohr (5) in einem PTFE-Rohr gelagert. Die DL-Pumpwerke baut Lutz in Polypropylen (PP), Edelstahl rostfrei 1.4571 (NIRO) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) in den Tauchtiefen 700 , 900 und 1200 mm. Antriebsmotoren in den Spannungen 24 , 42 , 115 und 220 Volt Wechselspannung – auch explosionsgeschützt, SEV-geprüft – sowie Drehstromgetriebemotoren und Druckluftmotoren stehen zur Verfügung. Alle Lutz-Motoren sind durch das Lutz-Handrad (8) mit den DL-Pumpwerken zu kombinieren.

Leserdienst 76

Derivatisierung – Silylierung

Kontron liefert Ihnen ein komplettes Programm für Derivatisierung und Silylierung in der Gas-, Flüssigkeits- und Dünnschicht-Chromatographie.

Das neueste Gerät von Pierce Chemical Company ist ein Mikro-Reaktions-Heizmodul. Das Reacti-Therm wird zur Zubereitung von Derivaten für GC und LC, für Probenkonzentrationen, Rückstand-Isolierung, Protein-Hydrolysen und andere allgemeine Applikationen verwendet. Das Neue an diesem Gerät ist ein kontinuierlicher, variabler Magnetprüfer, welcher bestens geeignet ist, schwer lösliche Rückstände aufzulösen und Derivatisierungen zu beschleunigen.

Weitere Vorteile des neuen Gerätes sind der grosse Temperatur-Bereich (bis zu 150°C) mit $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ Genauigkeit, eine Kontrollampe für die Temperaturanzeige

und die Wahl von auswechselbaren Aluminium-Blöcken für verschiedene Reaktionsgefässe. Eine Anzahl von Reaktionsfläschchen, Magnetrührern und anderen mikrochemischen Glaswaren vervollständigen die Vielseitigkeit der neuen Einheit. Verlangen Sie den kostenlosen Pierce-Katalog über Derivatisierungs- und Silylierungsmethoden, Chemikalien und Geräte.

Leserdienst 77

Heraeus-Industrieöfen

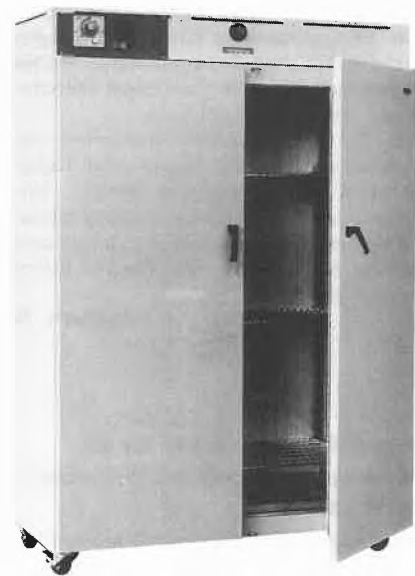
In vielen Bereichen der Industrie werden in zunehmendem Masse Produkte zusätzlich mit Wärmebehandlung, zum Beispiel Trocknen, Verdampfen oder Temperieren gefertigt, verarbeitet und geprüft.

Der Bau dieser elektrisch beheizten Öfen für Produktion und Forschung erfordert ein Höchstmass an Können und Erfahrung. Schon seit Jahrzehnten erfüllt Heraeus mit einer umfassenden Palette praxisnaher Industrieöfen alle vom Markt geforderten Auflagen im Hinblick auf neue Technologien, Sicherheit, Umweltschutz und dergleichen.

Die heute optimalen Produktionsabläufe bedingen auch optimale Lösungen für die vielfältigen thermischen Prozesse. Falls die Lösung nicht mit den serienmässigen Anlagen erreicht werden kann, bietet Heraeus spezielle Konstruktionen an, die auf das jeweilige Problem zugeschnitten sind.

Das derzeitige Programm der serienmässigen Anlagen setzt sich aus den folgenden Gerätegruppen für verschiedene Anwendungen zusammen:

Wärme- und Trockenöfen – in den verschiedensten Bereichen wie Chemische Verfahrenstechnik, Kunststoff- und Keramikindustrie, Elektrotechnik und Elektronik, Oberflächentechnik usw. für Wärmebehandlung und Trocknen von Substanzen, Aushärten, Härten, Gelieren von Kunststoffen, Anwärmen usw.



Die wärmetechnischen Eigenschaften und ein zuverlässiges, in der Praxis erprobtes elektronisches Regelsystem machen sie zu diesen vielseitigen Geräten.

Lacktrockenöfen

Für Erwärmungs- und Trocknungsprozesse, bei denen Gase und Dämpfe frei werden, die zusammen mit Luft zündfähige Gemische bilden, z.B. Trocknen und Einbrennen lackierter Teile, Trocknen lackgetränkter Spulenkörper usw.

Vakuum-Trockenschränke

Zum schonenden Trocknen leicht zersetzbarer Stoffe in der chemischen, pharmazeutischen, Elektro- und Kunststoffverarbeitenden Industrie.

Luftumwälz- und Anlassöfen – für Trocknungen und Wärmebehandlungen sowie

Vergütungsprozesse in der Metallindustrie sowie zum Einbrennen hochpolymerisierender Lacke.

Kammeröfen – für Glüh- und Härtearbeiten in der metallverarbeitenden Industrie.

Umluftöfen – für die transportsichernde Verpackung mit Schrumpffolien sowie **Explosionsschutzöfen, Heissluft- und Reinraum-Sterilisatoren, Durchlauföfen für Schutzgasbetrieb** und wie erwähnt Industrieöfen für spezielle Problemlösungen.

Sie sehen, eine Palette von Geräten, in denen langjährige Erfahrungen stecken.

Falls Sie ausführliche Unterlagen oder Detailprospekte oder eine unverbindliche Beratung wünschen, verlangen Sie diese mit: **Leserdienst 78**

Neue Vertretung

Brookdeal exklusiv bei Instrumatic

Die Brookdeal Electronic, ein Mitglied der EG & G Firmengruppe wird seit 1. Juli durch Instrumatic AG, 8803 Rüschlikon (ZH) und 1207 Genève, exklusiv vertreten. Brookdeal ist ein führender Hersteller von Lock-In Analyzer, Vektor-Voltmeter sowie Geräte zur Vibrationsanalyse.

Leserdienst 52

Neue Firmenschriften

Massenspektrometrie '79 – ein neuer zweisprachiger illustrierter Katalog von Varian

beschreibt auf 17 Seiten das aktuelle Fabrikationsprogramm von Varian MAT GmbH, das Massenspektrometer für die unterschiedlichsten Anwendungen sowie die dazugehörigen Datensysteme umfasst.

Neu aufgenommen wurde das MAT 44 S, ein programmgesteuertes Quadrupol-GC/MS-System, das Hochleistungs-GC/MS-System MAT 212, das vielseitige Massenspektrometer MAT 312 (Nachfolger des weltbekannten MAT 311A) sowie das Spectro System MAT 188 für simultane Datenerfassung und -auswertung. Der Katalog enthält weiter das bewährte GC/MS-System MAT 112 S, das doppelfokussierende Höchstleistungs-Massenspektrometer MAT 731 für elektrische und fotografische Registrierung, und das universelle Datensystem Spectro System MAT 200 für Multi-Instrument- und Multi-User-Betrieb.

Für die Präzisionsbestimmung von Isotopenverhältnissen in Gasen bzw. Feststoffen wurden die rechnergesteuerten Spezialgeräte MAT 250 und MAT 260 entwickelt. Neu hinzugekommen ist hier das vollautomatisch arbeitende Analysen- und Überwachungssystem MAT 250 UF für die kontinuierliche Bestimmung der Uranisotopenhäufigkeiten in UF_6 .

Mit diesem Fabrikationsprogramm setzt Varian MAT GmbH konsequent eine Produktlinie fort, die auf mehr als 30 Jahren Erfahrung in der Entwicklung und Herstellung von Massenspektrometern basiert. Die Broschüre Massenspektrometrie '79 (Deutsch/Englisch) kann angefordert werden mit:

Leserdienst 53

Hochdruckflüssigkeitschromatographie in der Umweltanalytik Neue Literatur-Liste von Perkin-Elmer

Eine neue 12seitige Aufstellung von 151 ausgewählten Literaturreferenzen über die Anwendung der LC in der Umweltanalytik wird von Perkin-Elmer zur Verfügung gestellt. Die Referenzen wurden aus der Daten-Bank aller LC-Literaturreferenzen ausgewählt, die Perkin-Elmer weltweit aus der technischen Literatur sammelte.

Eine Gratis-Kopie erhalten Sie mit:

Leserdienst 54

Leitfaden für Ionensensitive Messtechnik

Der neue «analytical methods guide» von Orion Research Inc. ist ab sofort in englisch und ab Mitte Jahr auch in deutsch erhältlich.

Diese 48seitige Broschüre beschreibt die Arbeitstechnik mit ionensensitiven Elektroden. Über 300 Anwendungsbeispiele werden zitiert und die entsprechenden Separatas resp. «Rezepte» können beim Schweizer Vertreter kostenlos bezogen werden. Das erforderliche Instrumentarium wie ionensensitive Elektroden, Ionenmeter und pH/mV-Meter ergänzt die Broschüre zu einem interessanten Ratgeber für jeden Analytiker.

Kostenlose Anforderung über:

Leserdienst 55

® Mowiol-Handbuch neu aufgelegt

Um einem vielfach geäußerten Wunsch nachzukommen, hat die Hoechst AG das 1976 erstmals erschienene und zwischenzeitlich vergriffene ® Mowiol-Handbuch neu aufgelegt. Mit Ausnahme weniger Kor-

rekturen und Ergänzungen blieben dabei Konzept und Darstellungsform unverändert.

Neben der Beschreibung des Produktsortiments und der Grundeigenschaften der Polyvinylalkohole wird den Anwendungsmöglichkeiten breiter Platz eingeräumt. Selbstverständlich fehlen auch nicht die notwendigen Hinweise zur Physiologie und Ökologie.

Interessenten können das Mowiol-Handbuch, 120 Seiten DIN A4 mit mehr als 60 Abbildungen oder Tabellen anfordern mit:

Leserdienst 56

Manual für Methoden-Entwicklung in der Hochdruckflüssigkeitschromatographie von Perkin-Elmer

Ein 18seitiges Handbuch für die Methoden-Entwicklung in der Hochdruckflüssigkeitschromatographie gibt Schritt-für-Schritt-Anweisungen für die Lösung eines Trennproblems in der LC.

Es beinhaltet: Auswahl der geeigneten Säulen und Detektoren, Proben-Vorbehandlung und chromatographische Optimierung. Beigefügt sind auch nützliche Tabellen über Lösungsmittel-Eigenschaften und detaillierte Beschreibung von Lösungsmittel- und Proben-Filtration.

Ein Gratis-Exemplar erhalten Sie mit:

Leserdienst 57

Neue Lonza-Broschüren

In einer 22seitigen Broschüre in englischer Sprache stellt die Sparte Organische Chemie der Lonza AG ihre neuen Produkte vor. Diese völlig überarbeitete Fassung mit dem Titel «Development Products 1979/80» führt alle Produkte auf, die sich im Labor- und Pilotstadium befinden. Die Lonza-

Zwischenprodukte werden von der Pharma-, Agro- und Farbstoffindustrie eingesetzt. Zwei weitere Broschüren sind ebenfalls kürzlich erschienen, nämlich:

«New Applications of Malononitrile in Organic Chemistry»

und

«Pyrimidines and Pteridines».

Diese Publikationen richten sich vor allem an den F+E-Chemiker. Eine Aufstellung aller von der Sparte Organische Chemie der

Lonza publizierten Broschüren ist ebenfalls erhältlich.

Leserdienst 58

Das neue «rechteckige» Rohrfen-Programm von Heraeus

Im Zuge der ständigen Weiterentwicklung ist auch das Design der Rohrfen so geändert worden, dass sie sich konstruktiv und optisch jedem modernen Labor anpassen.

Die Rohrfen mit verdeckter Heizwicklung erreichen Temperaturen bis 1100°C, die Rohrfen mit freistrahrender Heizwicklung sogar bis 1300°C. Die Wärmeabstrahlung nach aussen wird sehr gering gehalten. Sämtliche Anschlüsse sind berührungssicher im Ofensockel untergebracht.

Konstruktiv und optisch – wirkliche Verbesserungen. Verlangen Sie den «rechteckigen» Prospekt mit

Leserdienst 59

Berichte, Informationen

80 Jahre Aspirin, Tradition und Fortschritt

Aspirin® ist ohne Zweifel der Evergreen unter den Medikamenten. Das Vertrauen in Aspirin und dessen weltweite Anerkennung beruhen seit 80 Jahren auf seiner schnellen und zuverlässigen Wirkung als schmerzlinderndes, fiebersenkendes und entzündungshemmendes Arzneimittel. Bis heute konnte für die moderne Pharmakotherapie verschiedener Schmerzzustände kaum ein wirksameres und in seinen Nebenwirkungen überschaubareres Arzneimittel entwickelt werden. Dieser Erfolg von Aspirin ist begründet in seinen anerkannten Eigenschaften, wie rascher Wirkungsweise, günstige Aufnahme des Wirkstoffes in die Blutbahn und guter Verträglichkeit.

Diese hervorragende Stellung der Acetylsalicylsäure (ASS) unter den Schmerzmitteln wurde z.B. 1972 durch einen Untersuchungsausschuss der National Academy of Science bestätigt. Ein Vergleich mit den 13 gängigsten rezeptfreien Analgetika führte zu dem Resultat, dass keines dieser Präparate eine bessere Wirkung erzielte als einfache ASS. Gleicher Ansicht war auch ein Ärzteteam der in aller Welt bekannten Mayo-Klinik in Rochester/Minnesota. An 57 Krebskranken überprüften die amerikanischen Forscher den analgetischen Effekt von 9 verschiedenen Pharmaka im Vergleich zu Placebo (Medikament ohne pharmakologisch wirksame Stoffe). Die ASS erwies sich als wirksamstes Schmerzmittel.

Als im Jahre 1899 die Acetylsalicylsäure von Bayer unter dem Warenzeichen Aspirin (R) in die Therapie eingeführt wurde, ahnte sicher niemand, welche überraschenden Eigenschaften die relativ einfache Substanz im Laufe der Jahre noch offenbaren würde. Immer wieder hat sie in der Vergangenheit Mediziner und Wissenschaftler herausgefordert – bis in unsere Gegenwart.

Bis heute ist daher die Forschungsakte «Aspirin» nicht geschlossen. Mit neuen Erkenntnissen kann auch in den nächsten Jahren gerechnet werden.

Auf zahlreichen Kongressen des In- und Auslandes haben in den vergangenen Monaten und Jahren Wissenschaftler und Mediziner ausführlich über die Eigenschaften

der Acetylsalicylsäure gesprochen und über die neuen therapeutischen Möglichkeiten diskutiert, die das bewährte und rezeptfreie Schmerzmittel der Medizin eröffnet. Diskussionsthema ist die Verhütung von Herzinfarkt sowie von Durchblutungsstörungen der Herzkranzgefässe und des Gehirns mit dem Wirkstoff ASS. Jedenfalls deuten umfassende klinische Studien in den Vereinigten Staaten, Grossbritannien, Kanada, Norwegen, in der Bundesrepublik Deutschland und in Österreich hierauf hin.

Als Medikament gegen Kopfschmerzen, Erkältungen, Fieber und Grippe kennt heute fast jeder Aspirin. In höheren Dosen hilft es aber auch bei rheumatischen Leiden. Doch das Wirkungsspektrum ist wesentlich breiter. Die Acetylsalicylsäure zählt zu den interessantesten Wirkstoffen der Gegenwart. Neuere Forschungen haben ergeben, dass Aspirin die Prostaglandin-Synthese und die Verklumpung der Blutplättchen hemmt. Die beiden letzten Eigenschaften haben gewissermassen die neue medizinisch-wissenschaftliche Ära von Aspirin eingeleitet und dem Schmerzmittel ausserordentlich interessante therapeutische Anwendungsmöglichkeiten eröffnet.

Als einer der ersten hat der amerikanische Wissenschaftler Dr. H. Jick festgestellt, dass Menschen die aus irgendeinem Grunde regelmässig Aspirin nehmen, viel seltener an einem Herzinfarkt erkranken als andere. Es konnte nachgewiesen werden, dass Aspirin die Verklebung der Blutplättchen und damit Thrombosen verhütet und so die Fliesseigenschaften des Blutes verbessert. Der klinische Einsatz von Aspirin bei der Behandlung von Herz- und Kreislauferkrankungen brachte erste ermutigende Hinweise: ASS ist möglicherweise in der Lage, die fatalen Folgen der koronaren Herzkrankheiten zu mildern, wie zahlreiche inzwischen in verschiedenen westlichen Ländern angelaufene Studien erkennen lassen. So setzt ASS die Sterblichkeit nach einem Infarkt herab, wie Professor P.C. Elwood (Cardiff, Grossbritannien) auf einem Kongress berichtete.

Am sorgfältigsten durchgeführt ist ganz offensichtlich eine deutsch-österreichische Studie, an der sich sieben Kliniken beteiligten. Ziel dieser sogenannten multizentri-

schen Studie, die übrigens auch als die erste auf ihrem Gebiet gilt, war der Nachweis, ob durch ASS ein zweiter Herzinfarkt verhindert werden kann. Einbezogen in die Untersuchungen wurden 945 Patienten, die sechs Wochen zuvor einen Herzinfarkt überstanden hatten. Die vorläufige Auswertung dieser Studie, die Anfang 1971 begonnen und im Frühjahr 1977 abgeschlossen wurde, zeigt, dass in der ASS-Gruppe weniger Patienten während der zweijährigen Behandlung an einem Herzinfarkt bzw. einem plötzlichen Tod starben als in den anderen Gruppen. Auch die Häufigkeit eines Re-Infarktes war in der ASS-Gruppe niedriger.

So weckt Aspirin nach all den Jahren, in denen es sich einen weltweiten guten Ruf als Standardschmerzmittel erworben hat, erneut grosses wissenschaftliches Interesse: Wohl kaum jemand hätte 1899 geglaubt, dass die von dem Bayer-Chemiker Felix Hoffmann erstmals in reiner und haltbarer Form hergestellte und von dem Pharmakologen Dr. Heinrich Dreser geprüfte ASS nach langer Zeit diese neuen Therapiemöglichkeiten erschliessen würde.

Gesetzgebung im Bereich der wassergefährdenden Flüssigkeiten

Das Eidgenössische Departement des Innern führt vom 8. März bis zum 30. Juni 1979 ein breit angelegtes Vernehmlassungsverfahren zu folgenden Verordnungsentwürfen durch:

- Revision der Verordnung vom 19. Juni 1972 zum Schutze der Gewässer gegen Verunreinigung (VWF)
- Verordnung des Eidgenössischen Departementes des Innern über die Klassierung wassergefährdender Flüssigkeiten

Kernstück der *Revision VWF* bildet die Neugestaltung des Kapitels «Schutzmassnahmen», die durch die Einteilung der wassergefährdenden Flüssigkeiten in drei Gefährdungsklassen bedingt ist. Danach werden die bei Anlagen für wassergefährdende Flüssigkeiten zu treffenden Schutzmassnahmen, zusätzlich zu den Zonen des Grundwassers, auch nach den einzelnen Flüssigkeitsklassen abgestuft. Daneben sollen nach dem Verordnungsentwurf die Fri-

sten für die Revision der Anlagen massvoll erstreckt werden. Im weiteren soll das bisherige Prüf- und Ausweisverfahren für Materialien, Bauteile, Systeme und Verfahren, im Hinblick auf die bereits am 1. Februar 1979 in Kraft getretene neue Regelung über die Einführung eines Prüfberichts für An-

lagen und Anlageteile, geändert werden. Der Entwurf zu einer *Verordnung über die Klassierung wassergefährdender Flüssigkeiten* regelt die Zuteilung der verschiedenen Flüssigkeiten zu den drei Gefährdungsklassen leicht (l), mittel (m) und schwer (s) wassergefährdend. Die in grossen Mengen ge-

lagerten, beförderten oder umgeschlagenen Flüssigkeiten werden gruppenweise den drei Klassen zugeordnet, wobei beispielsweise Erdöle und Mineralölprodukte in die Klasse m eingeteilt werden. Flüssigkeiten, die in keine Gruppe passen, werden einzeln klassiert. *AfU*

Chemie-Wirtschaft

Hoechst-Frankreich verstärkt Forschung

Am Umsatz der Hoechst-Gruppe in Frankreich (alle Mehrheitsbeteiligungen einschliesslich Roussel Uclaf) von mehr als 6 Milliarden Francs im Jahr 1978 waren die Société Française Hoechst, die Union Chimique Continentale (UCC) und die Laboratoires Hoechst mit 1.947 Milliarden Francs (868 Millionen Mark) beteiligt. Das entspricht einem Zuwachs von 17 Prozent. Trotz dieser Umsatzsteigerung entstand ein Verlust von 13,6 Millionen Francs. Die Ertragsverschlechterung geht vor allem auf Verluste im Polypropylen-Geschäft zurück. Im gleichen Zeitraum investierte die Gruppe (ohne Roussel) 56 Millionen Francs in Frankreich. Für das nächste Jahr sind weitere Investitionen in Höhe von 54 Millionen Francs und 1980 sogar eine Steigerung auf 70 Millionen Francs vorgesehen.

Ein erheblicher Teil der Ausgaben kam wieder der Forschung zugute. Sie waren mit 26 Millionen Francs um 23 Prozent höher als im Jahre 1977. Im laufenden Jahr werden sie um weitere 16 Prozent auf 30 Millionen Francs steigen.

Das Geschäft verlief in den einzelnen Arbeitsbereichen sehr unterschiedlich.

Die Chemie, mit 38 Prozent am Umsatz der grösste Geschäftsbereich der Hoechst-Gruppe, erzielte auch 1978 wieder ein befriedigendes Ergebnis. Dieser Trend hielt in den ersten Monaten dieses Jahres an.

Hier entwickelte sich das Geschäft mit den anorganischen Chemikalien gut. Bei den organischen Chemikalien war besonders bei den Feinchemikalien und beim Acetaldehyd die Expansion beachtlich.

Die Nachfrage nach den Kalle-Produkten Folien, Ozasol und Infotec war zufriedenstellend.

Nach einem schwierigen Jahr belebte sich die Nachfrage bei den Kunststoffen in den ersten Monaten 1979, und die Geschäfte laufen wieder besser.

Auch bei den Fasern hat sich die Lage verbessert. Dagegen sieht das Geschäft bei den Farbstoffen immer noch sehr unbefriedigend aus. Der Bereich Landwirtschaft erzielte gute Ergebnisse.

Der Arzneimittel-Umsatz (Laboratoires Hoechst) stieg 1978 um 27 Prozent auf 170 Millionen Francs.

Als wichtigste Investitionen der Hoechst-Gruppe in Frankreich können vier Projekte gelten:

In Lillebonne wurde eine Fabrikation für 96000 Jahrestonnen Acetaldehyd in Betrieb genommen.

Die Anlagen zur Herstellung von Glyoxal und Glyoxylsäure in Lamotte wurden erweitert.

In Port-Jérôme ist die zweite Ausbaustufe der Schwefelanlage fertiggestellt.

Union Chimique Continentale (UCC) und Laboratoires Hoechst gründeten eine gemeinsame Pharma-Tochter, die Hoechst-Behring, in der die Arbeitsbereiche biologische Reagenzien und Kunststoffe für medizinische Zwecke sinnvoll zusammengefasst sind.

Schwerpunkte der Forschung in den nächsten beiden Jahren werden organische Zwischenprodukte für Pharma und Pflanzenschutz sein.

Sulzer in Deutschland

Wirtschaftliche Fakten über den Sulzer-Konzern nannte Generaldirektor Pierre Borgeaud bei einem Fachpressegespräch anlässlich der ACHEMA 79 in Frankfurt/M. (D). In den deutschen Gesellschaften betrug der Bestellungseingang 1978 knapp über 600 Millionen DM. 51 % davon verbuchte Escher Wyss GmbH, Ravensburg, mit Verfahrenstechnik, Hydraulik, Papier- und Turbomaschinen. Fast die Hälfte der 5000 Mitarbeiter in der Bundesrepublik ist in Ravensburg beschäftigt. Weitere 25 % sind bei Gebrüder Sulzer Heizungs- und Klimatechnik GmbH, Stuttgart, tätig. Neben zahlreichen Büros hat Sulzer weitere Fertigungsstätten in Bruchsal, Lindau und bei Stuttgart.

Zu Sulzer, dem zweitgrössten Konzern der Schweizer Maschinenindustrie, gehören auch Escher Wyss, Zürich, die Maschinenfabriken Bell, Burckhardt und SLM. Mit 34000 Mitarbeitern hatte der Konzern 1978 einen Umsatz von über 3,4 Mrd. sFr. Die Hauptaktivitäten liegen in den Bereichen Dieselmotoren, Textilmaschinen, Heizung und Klima. Für die Chemie liefert Sulzer Pumpen, Kompressoren und andere Komponenten sowie ganze Anlagen der Verfahrens-, Kälte-, Wasser- und Abwassertechnik.

Die deutsche Chemie im abgelaufenen Geschäftsjahr

Von April bis Juni ziehen sich die Bilanzveröffentlichungen und die darauf folgen-

den Hauptversammlungen der deutschen Chemiefirmen hin. Gegenüberstellungen sind aber fehl am Platze, wie auch unter den drei Grossunternehmen die Frage «Wer war am tüchtigsten?». Als Massstab empfiehlt sich lediglich die zeitlich letzte Aussage des VCI-Präsidiums zum jeweils abgelaufenen Geschäftsjahr, für 1978 abgegeben während des Presse-Empfangs der diesjährigen Hannover-Messe: «Mit dem Jahr 1978 war die chemische Industrie insgesamt gesehen nicht zufrieden.»

BASF

Die Bilanzsituation dieses finanzstärksten Grossunternehmens ist mit einem Wort zu charakterisieren: unverändert. Obgleich vom Konjunkturschwung im 4. Quartal stimuliert, war das Berichtsjahr nach den Worten von Prof. Seefelder (Vorstandsvorsitzer) «nicht den Erwartungen entsprechend». Das zeigt der Umsatz. Welt: 23,25 (1977: 23,18) Mrd. DM, Gruppe: 21,5 (21,15) Mrd. DM = +1,7%. Im Inland nur ein Zuwachs von 1%, im Ausland dagegen von 2,4%. Noch schwächer war die Entwicklung der AG. Sie kann gerade ein Plus von 0,5% = 9,68 (9,63) Mrd. DM vorweisen – erzielt mit der Ausfuhr. Das Ergebnis nach Steuern brachte der Gruppe nur bescheidene 33 Mio. DM mehr: 421 Mio. DM (1976 noch 607 Mio. DM). Der AG-Gewinn (nach Steuern) sank auf 271 (281) Mio. DM trotz zufriedenstellender Mengenentwicklung. Den Ertragsrückgang verursachten sinkende Preise (Konkurrenz aus Billigländern, die USA nicht ausgenommen), Währungsverluste und steigende Betriebskosten (Rohstoffe, Lohnerhöhungen). Die lebensnotwendigen Investitionen in Sachanlagen nahmen in der Gruppe um 102 auf 1,757 Mio. DM und werden 1979 etwa in gleicher Höhe bleiben. In der AG wurden 884 (833) Mio. DM ausgegeben; dafür langten die Abschreibungen (Gruppe: 1,45 Mrd., AG 638 Mio. DM) nicht. Dank der soliden Bilanzstruktur und ausreichendem Finanzierungsspielraum konnte der Rest aus eigener Kraft gesichert werden.

Bayer

Unter dem Motto «Günstige Entwicklung im Auslandsgeschäft» stand die Leverkusener Bilanzbekanntgabe 1978. Der Summe nach lag Bayer mit 22,84 (1977: 21,40) Mrd. DM Weltumsatz bei erfreulichem

Beitrag der Auslandstöchter an 3. Stelle unter den IG-Nachfolgern, dem Zuwachs nach mit +6,8% an einsamer Spitze. Ausserdem wird ein Gewinn nach Steuern von 467 (340) Mio. DM und damit ein Rekord von +37,4% angegeben. Die Investitionen dagegen verringerten sich auf 1,73 (1,89) Mrd. DM. Die AG konnte nur eine Umsatzzunahme von 0,4 (2,9)% = 9,972 (9,931) Mrd. DM vorzeigen, von der auf das Inland ein um 153 Mio. auf 4,068 Mrd. DM abgemagerter Anteil entfiel, der Export jedoch um 194 Mio. auf 5,904 Mrd. DM anstieg mit dem Ergebnis, dass sich der Ausfuhrpart von 57,5 auf 59,2% hinaufschob. Die Investitionen wurden auf 1,727 (1,889) Mrd. DM (Welt) bzw. 612 (684) Mio. DM (AG) zurückgenommen, in den Beteiligungen auf 175 (98) Mio. DM aufgestockt. Trotz Belegschaftsabnahme (-1,2%) zog der Personalaufwand um 4% an. Mit 2,2% verstärkte man die Forschungsanstrengungen auf 597 (584) Mio. DM. Der Gewinn vor Steuern (+3,5%) beträgt 776 Mio. DM, nach Steuern (-3,2%) 306 (316) Mio. DM. Bei Einstellung von 50 Mio. in die Rücklage verblieb, wie im Vorjahr, eine Ausschüttungssumme von 256 Mio. DM für die gleich hohe Dividende von 6 DM (12%) pro 50-DM-Aktie.

Zur Preis- und Kostenentwicklung erklärte der Vorstand, dass sich bei mengenmässig befriedigendem Geschäftsverlauf im 4. Quartal 1978 die Verkaufspreise weiter rückläufig entwickelten, besonders betroffen der Export (Dollarsverfall). Personal-, Energie- und Frachtkosten stiegen weiter. Die bisherige Entlastung auf dem Rohstoffsektor kam zum Stillstand und wurde teilweise durch die höheren Einkaufspreise kompensiert.

Hoechst

Der Leitspruch von Prof. Sammet vor der Presse «Die Hoffnungen und Erwartungen, die wir für 1978 bei allen Schwierigkeiten noch haben konnten, sind nicht enttäuscht worden» zeigt am deutlichsten die von uns stets vertretene Unvergleichbarkeit sogar der einstigen Schwesterfirmen. Die Gründe für das nahezu 0-Wachstum des Umsatzes fasste der Vorstandsvorsitzende in drei Punkte: 1. Der Kursverfall des Dollars von 2,37 im Jahresdurchschnitt 1978 auf 2,01 DM bewirkte eine Abwertung von 13,5%, das bedeutet eine gleiche Aufwertung der D-Mark. 2. Das Überangebot auf vielen Arbeitsgebieten (Kunststoffe, Organische Chemikalien, noch immer Synthesefasern) führte zu beachtlichem Preisdruck, verschärft durch Währungsverschiebungen im Exportgeschäft und dem Importhoch des Binnenmarktes. 3. Auf der Kostenseite brachte zwar die Stärke der D-Mark bis in die zweite Hälfte 1978 Erleichterungen, jedoch war andererseits der Druck der Personal- und Energiekosten relativ kräftig. Der Umsatz der AG ging um 0,7% auf 9,39 (9,46) Mrd. DM zurück. Im Inland waren es -1%, im Export -0,4%. Allerdings

hatte das Unternehmen im Inland 115 Mio. DM, im Export 252 Mio. DM = 367 Mio. DM Erlöse einbussen, weil die Preise über das ganze Sortiment gesehen um 2,6% bzw. 4,9% absanken. Der Mengenzuwachs von 3,1% konnte nicht ausgleichen. Der Konzern-Umsatz verbesserte sich im Inland um 3,1% auf 6,42 Mrd., im Export um 3,8% auf 6,6 Mrd. DM, insgesamt rund 13 Mrd. DM oder +3,5% mehr. Die Auslandsgesellschaften hatten im Schnitt ein glücklicheres Jahr, wie die Zahlen für Hoechst-Welt zeigen: Von dem um 3,8% höheren Welt-Umsatz von 24,19 Mrd. wurden 16,28 Mrd. DM im Ausland erzielt (+4,5%). Der Umsatz aus dieser Produktion stieg überproportional um 6% auf 8 Mrd. DM. Die Investitionen mit 1,46 Mrd. DM blieben praktisch gleich (1,48 Mrd.), von denen 606 (586) Mio. DM im Ausland und 89 (94) Mio. DM in Beteiligungen (In- und Ausland) eingesetzt wurden.

Die Abschreibungen an Sach- und Finanzanlagen betrugen 1,436 (1,403) Mrd. DM. Der Jahresüberschuss stellte sich auf 417 (304) Mio. DM. Die Forschungsausgaben waren mit 1,074 (1,044) Mrd. DM kräftiger, ebenso die Personalkosten von 6,8 (6,54) Mrd. DM trotz Verringerung der Beschäftigtenzahl auf 179,546 (180,907). In der AG wurde mit 541 (608) Mio. DM etwas weniger in Sachanlagen investiert, aber voll von den Abschreibungen in Höhe von 688 (692) Mio. DM gedeckt. Der Forschung wurde etwa die gleiche Summe wie 1977 zugewiesen: 571 (570) Mio. DM; die Personalkosten beanspruchten 2,86 (2,79) Mrd. DM. Der Jahresüberschuss erhöhte sich auf 264 (244) Mio. DM; davon wurden 48 Mio. der freien Rücklage zugeführt und 216 Mio. DM für die 6 DM betragende Ausschüttung pro 50-DM-Aktie (= 12%) verwendet (+ Steuergutschrift = 9,375 DM).

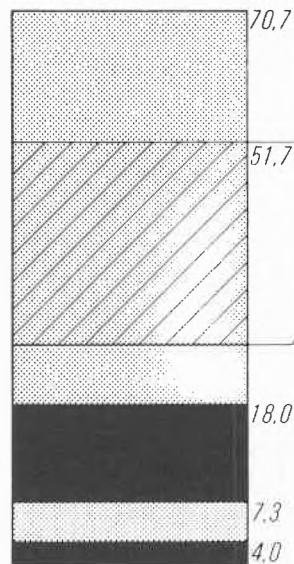
D. de St.

Stabile Aussenhandels-Geographie

Die geographische Verteilung der Chemieausfuhr 1972-1978

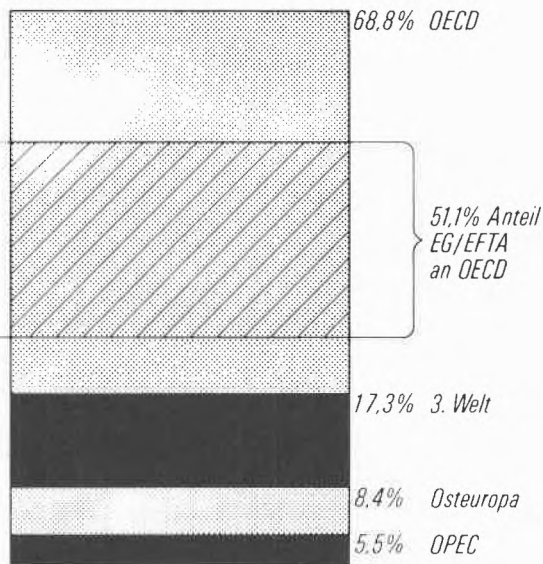
Ausfuhr 1972

5900,8 Mio. Fr.



Ausfuhr 1978

8444,2 Mio. Fr.



Vergleicht man die Ausfuhrergebnisse der Chemie für 1972 mit denjenigen des Jahres 1978, so stellt man einen merklichen Zuwachs von 43,1% fest; in absoluten Zahlen ausgedrückt, haben sich die Exporte von 5,9 Mrd. Fr. 1972 auf 8,4 Mrd. Fr. im Jahre 1978 erhöht.

Interessant ist aber der Vergleich der geographischen Anteile an der Gesamt-Chemieausfuhr im erwähnten Zeitraum. Man stellt fest, dass sich diese Prozentsätze nur ganz unwesentlich verändert haben: Bei den Ländergruppen OECD, EG/EFTA und Dritte Welt haben sich die Exportanteile leicht zurückgebildet, während bei den osteuropäischen Staaten und den OPEC-Län-

dern ein ebenso geringer Zuwachs zu verzeichnen ist. Diese Strukturveränderungen sind aber so unwesentlich, dass man von einer weitgehenden Stabilität dieser Ausfuhranteile sprechen kann.

Zum Teil liegen die Gründe dafür in der Tatsache, dass die schweizerischen Chemie-firmen – und zwar auch mittlere und kleinere – die sogenannten 'Neuen Märkte' (OPEC-Staaten) schon seit langem beliefern und zweitens haben gerade jene Länder, deren Kaufkraft eine starke Steigerung erfuhr, eine sehr unterschiedliche, zum Teil recht beschränkte Aufnahmekapazität für hochqualifizierte Spezialitäten der Schweizer Chemie, was mit ihrer Wirtschafts- und Bevölkerungsstruktur zusammenhängt. IC

Forschung, Wissenschaft

Electronic and Molecular Structure of some Organic Radical Cations in Rigid Organic Systems*

Edwin Haselbach**, Thomas Bally***, Rudolf Gschwind, Urs Klemm und Zuzana Lanyiova****

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, Basel, Switzerland

Abstract

Some recent investigations on organic radical cations M^+ obtained by γ -ray induced ionic processes in rigid organic systems are reviewed. Particular attention is paid to the strategy of comparing the electronic spectrum of M^+ with the UV-photoelectron spectrum of the parent neutral M , yielding insight into the nature of the electronic states of M^+ , into medium effects influencing them, and into relaxation and isomerization processes undergone by M^+ .

Introduction

Electron transfer is a key step in a variety of chemical processes. If the reactants are closed-shell neutrals (M), radical ions M^+ are produced. Hamill and Shida pioneered the use of rigid organic matrices for the spectroscopic study of such species, obtained by γ -ray induced ionic processes [1,2]. Improved methods for the identification of the cations M^+ have become available with the advent of UV-Photoelectron Spectroscopy (UPS). The virtue of simultaneously considering the electronic spectrum (ES) of M^+ and the UPS of M (for a collection of references see [3], [4]) lies in the fact the experiments start from two different ground state systems M and M^+ , but reach the same excited state of the cation (Fig.1). It follows that differences between the ionisation energies ΔI of M correspond to the excitation energies ΔE of M^+ provided:

a) that both transitions show up in the spectra. In UPS, transitions to states of M^+ which are strongly dominated by "Non-Koopmans" configurations Ψ_{NK} [5] (B-, C-type configurations in [6], A-, B-type configurations in [7]) are not observed; they would require a simultaneous movement of two electrons. Alternatively, for

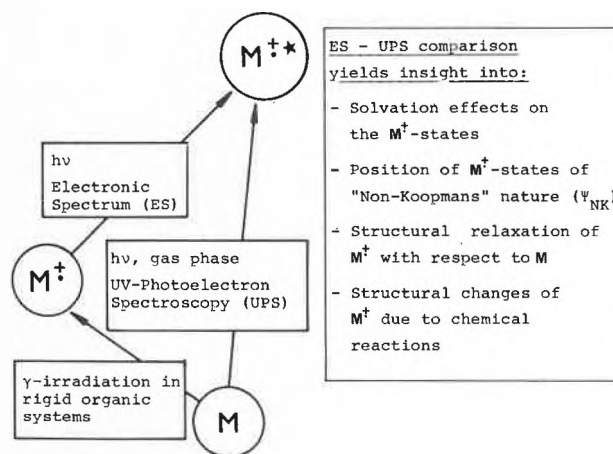


Fig. 1: Scheme to compare the electronic spectrum (ES) of M^+ and the UV-photoelectron spectrum (UPS) of M , and expected results.

the ES of M^+ the electric dipole selection rules apply. A comparison between the two spectra thus allows, in principle, an experimental configuration analysis of the states of M^+ ;

b) that there is no solvation effect in passing from the gas phase UPS of M to the condensed phase ES of M^+ . Observable shifts thus lead to an insight into the interaction of a charged species with the medium; such information is badly lacking in the literature (comp. [8]).

The above applies in principle to the respective adiabatic transition energies. Such data, however, are not easily available. A match of the vertical energies can be expected provided:

c) that the *Franck-Condon* (FC) factors for the corresponding UPS- and ES-transitions are equal. It follows that a mismatch of the FC-profiles provides insight into differences in bonding between the ground states of M and M^+ . Such differences indicate a geometric relaxation of M on ionization, or even an activated chemical process with M^+ taking place. Such observations ultimately link the features of the ion M^+

* Reprinted (supplemented by 5 figures) by kind permission of the Japanese Association for Radiation Research, from the Proceedings of the 6th International Congress of Radiation Research, 1979, edited by S. Okada, M. Imamura, T. Terasima and H. Yamaguchi.

** Prof. Dr. Edwin Haselbach, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstr. 80, CH-4056 Basel

*** Present address: Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. 02139, USA

**** Present address: CIBA-Geigy AG, Pharma-Division, Schwarzwaldallee 215, CH-Basel 4058

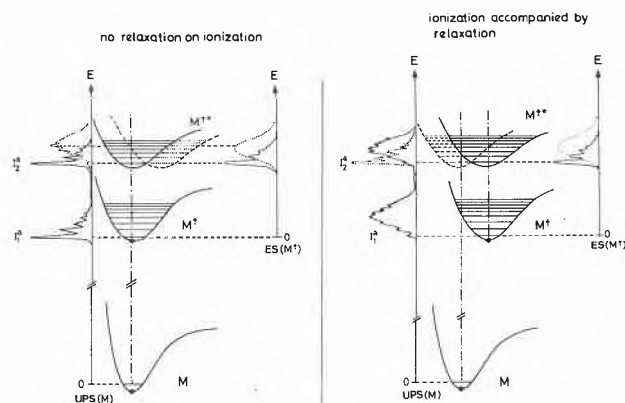


Fig. 2: Franck-Condon profiles of corresponding UPS- and ES-transition bands for "no relaxation" (left) and "relaxation" (right) in the course of $M \rightarrow M^+ + e^-$.

with the much better known molecular properties of the parent neutral M (Fig. 2).

The present paper describes some examples pertinent to the questions raised above.

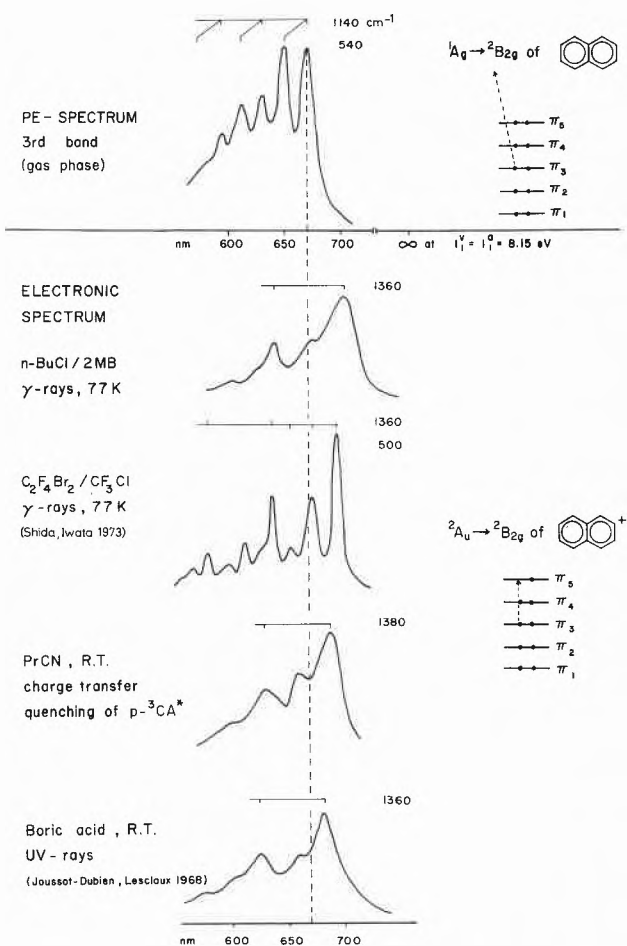


Fig. 3: Ionisation from π_3 of naphthalene (NP) ($1A_g \rightarrow 2B_{2g}$) in comparison with $\pi_3 \rightarrow \pi_5$ excitation of NP⁺ ($2A_u \rightarrow 2B_{2g}$). Solvent shifts for the latter transition.

Solvation Effects

In a correlation between ES-data of M^+ and UPS-data of M Shida and coworkers [3] noted a general red shift of the condensed phase spectra, being slightly dependent on the matrix used. The same features are noted in Fig. 3 where the third UPS-transition $1A_g \rightarrow 2B_{2g}$ of naphthalene (NP) is compared with the corresponding ES-transition $2A_u \rightarrow 2B_{2g}$ of NP⁺, prepared in four different media: in nBuCl/2MB [9] and C₂F₄Br₂/CF₃Cl [7] by γ -irradiation at 77 K, in boric acid at R.T. by photoionization [10], and by charge transfer quenching of the p-chloranil (CA) triplet in PrCN at R.T. [11]. All condensed phase 0-0 transitions are red-shifted as a result of the higher polarizability of the excited ionic state. This observation parallels the experience with closed shell neutrals (such as NP itself) or ions whose ground states do not engage in specific interactions with the medium, and where the transition is not associated with significant charge transfer. If, however, these conditions are not fulfilled, blueshifts such as found for closed-shell ions in [8] or for $n \rightarrow \pi^*$ excitation of neutrals (e.g. acetone: 273 nm (gas), 265 (H₂O)) may also be expected. In this respect it is interesting to note that the NP⁺ transitions shift slightly to the blue with increasing polarity of the medium (the polarity order given in Fig. 3 was established using Dimroth's dipole [12]). Apparently, excitation of NP⁺ is (contrary to NP) accompanied by some charge transfer, leaving the upper state less optimally solvated. Inspection of the π -orbitals involved in the transition indicates that positive charge is transferred from the periphery to the central part of the ion (Fig. 4).

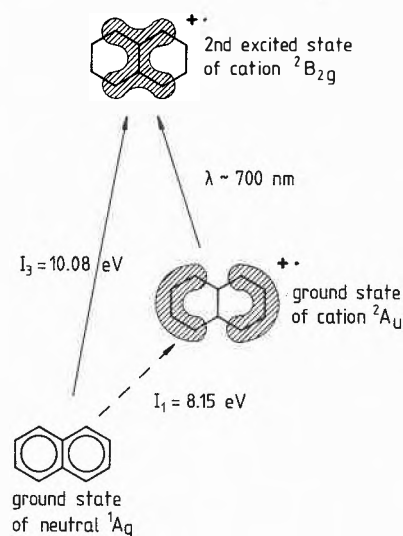


Fig. 4: Displacement of charge in NP⁺ on $2A_u \rightarrow 2B_{2g}$ excitation.

The results suggest that proper attention has to be paid to possible solvation effects if gas phase UPS and condensed phase ES are compared in a quantitative manner.

M⁺-States of "Non-Koopmans" nature

Such states, involving heavy contributions of "Non-Koopmans" configurations Ψ_{NK} , are well known in XPS ("shake-up" configurations). Only few states of this type have been identified yet in UPS, mainly for smaller systems and in the high energy region of the spectrum. Clearly, an illuminating example would be a system where already the *first* excited state is dominated by Ψ_{NK} . Promising candidates require a HOMO-LUMO gap somewhat smaller than the gap between the first two doubly occupied levels. Inspection of HMO-tables led to the investigation of the o-xylene

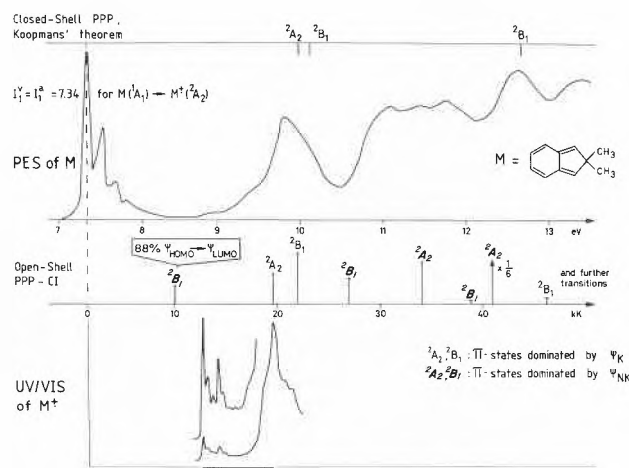


Fig.5: Comparison between the photoelectron spectrum of dimethylisoidene (DMI) and the electronic absorption spectrum of DMI⁺: Disclosure of the first excited doublet state of the ion of "Non Koopmans" nature.

derivative 2,2-dimethyl-isoindene (DMI). Fig. 5 shows its UPS, the assignment of the excited π -states being based on calculations of the transition energies from a) the closed-shell PPP-procedure and applying *Koopmans'* theorem (top), and b) the openshell PPP-CI procedure [6] (bottom). Many additional states for DMI⁺ result from the latter approach (italics), most notably a first excited 2B_1 -state composed of $\sim 88\%$ Ψ_{NK} (HOMO $\rightarrow$ LUMO). It is situated at an energy where the UPS is empty; however, in DMI⁺ the $^2A_2 \rightarrow ^2B_1$ (Ψ_{NK}) transition is allowed with $f_{\text{calc.}} = 0.03$. γ -irradiation of DMI in nBuCl/2MB at 77 K yields the ES shown in Fig. 5. The band system at ~ 20 kK corresponds to the allowed transitions predicted also by the UPS. *In addition* now, the band system at ~ 13 kK can be assigned to $^2A_2 \rightarrow ^2B_1$ (Ψ_{NK}) predicted by theory.

On several occasions it has been stated that "the n-th UPS-ionization potential of M corresponds to the energy of the (n-1)th excited state of the parent ion M⁺". Our example shows that this statement must be viewed with due caution; it fails in the present case already for $n = 2$! A full account of this work will be published in [13].

As a second contribution pertinent to this chapter we shall point out an open question regarding butadiene radical cation (BD⁺) whose UPS is shown in Fig.6.

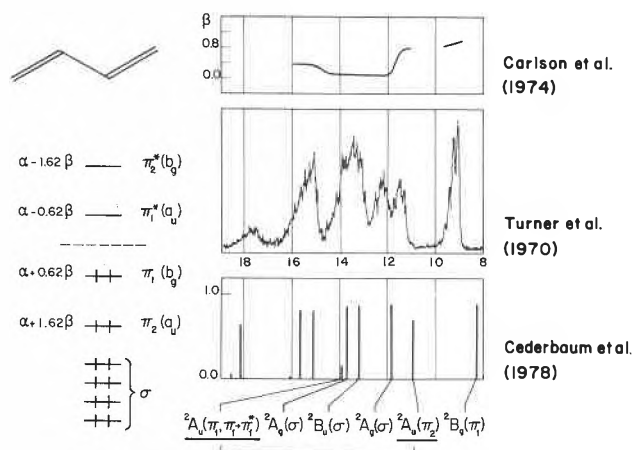


Fig.6: Photoelectron spectrum of t-butadiene (BD) and its interpretation.

The assignment for the first three bands: $\pi_1(b_g)$, $\pi_2(a_u)$ and $\sigma(a_g)$ (in this order) is now firmly supported by the recent high quality calculations of *Cederbaum* et al. (below) as well as by the angular dependence of the photoelectron emission (above). Note that the theoretical pole strength for $^1A_g \rightarrow ^2A_u(\pi_2)$ is significantly reduced; the remaining intensity is buried in the $^1A_g \rightarrow ^2A_u(\pi_1, \pi_1 \rightarrow \pi_1^*)$ process, the upper state lying ~ 5.5 eV above the BD⁺ ground state and being dominated by Ψ_{NK} (HOMO $\rightarrow$ LUMO). Another estimate for this state energy (2E), based on the singlet (1E) and triplet (3E) energies of BD [14] and using the formula $^2E = (^1E \cdot ^3E)^{1/2}$ (valid for HOMO $\rightarrow$ LUMO excitations in alternant systems [15]), leads to 4.5 eV. We conclude that an (allowed) ES-transition to this state in BD⁺ is *not expected* above ~ 300 nm.

Fig.7 shows a summary of earlier work dealing with the ES of BD⁺ (b), together with the predictions deduced from UPS (a). In addition our own results in nBuCl/2MB are shown, where

- minimal concentrations of BD were used to prevent (BD)₂⁺-formation (d),
- photolysis of cyclobutene⁺ provided an independent source of BD⁺ (e).

Both the matrix and the gas phase photodissociation work (c) agree with the UPS-prediction of two allowed transitions at ~ 560 nm and ~ 300 nm. The intensity of the latter suggests that it is not due to the formally allowed transition to $^2B_u(\sigma)$ (which has a small moment) but to the transition to the Ψ_{NK} -dominated $^2A_u(\pi)$ -state mentioned above. Important, however, is that all matrix spectra show a band around 400 nm, where a transition is not expected from UPS and where the gas phase photo-dissociation spectrum indeed is empty.

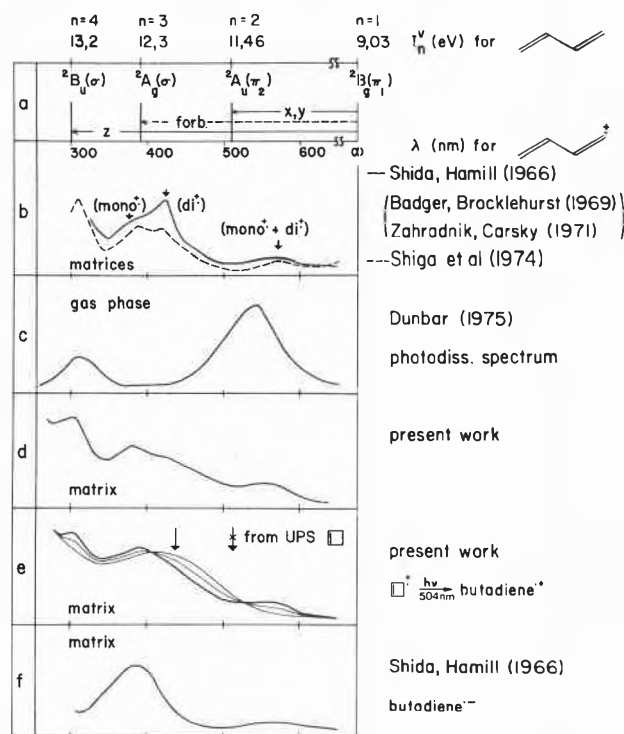


Fig. 7: Collection of the electronic absorption spectra of BD^+ obtained under various conditions.

Note that also BD^- (f) exhibits this band as expected from the alternancy principle.

We have found no reasonable explanations (based on solvent shift or structural arguments) for the discrepancy between the matrix and the gas phase results and must therefore leave the question open to debate. As BD (or BD^+) are key compounds in chemistry and spectroscopy, every effort should be put into finding an answer to this problem.

Structural Relaxation

Structural relaxation of M upon ionization to M^+ is by definition a non-activated process for the isolated system. In a matrix, however, the rigid environment imposes an intermolecular potential which may prevent extensive relaxation. Thermally or light induced softening of the matrix removes this constraint.

Small differences in bonding between M and M^+ are recognised in slightly different FC -profiles for corresponding UPS- and ES-transitions. An example is provided by NP and NP^+ in Fig. 3; the two bands differ in the vibrational modes excited as qualitatively expected from the HMO-bond order changes for the two processes. A detailed analysis of the FC -factors is in progress.

Larger relaxation effects manifest themselves by strong changes in the ES. Pertinent examples were given by Shida [17], who studied M^+ composed of π -systems connected by essential single bonds. Obviously, for such cases, UPS and ES should differ markedly. A nice

example of this kind is the cation of [3]radialene (3R) which relaxes to X^+ as shown in Fig. 8; the UPS of 3R and the ES of X^+ bear now no resemblance (Fig. 9). Analysis showed that relaxation occurs by π -bond rotation yielding the species shown in Fig. 8.

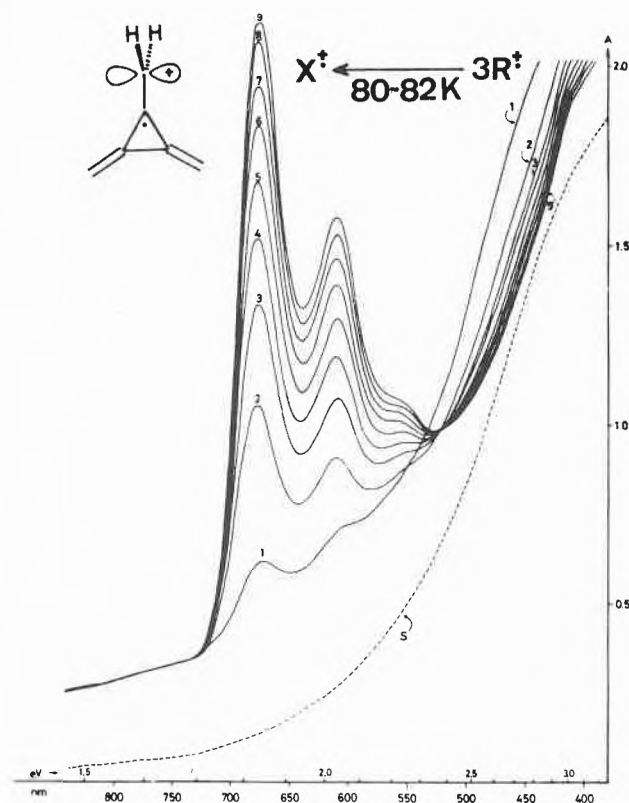


Fig. 8: Thermally induced process observed for the radical cation of [3]radialene.

The process is calculated to be favorable also in the gas phase, up to a torsional angle of $\sim 45^\circ$. In the matrix used complete rotation may take place, which disconnects the p-AO at the exocyclic carbon atom from π -conjugation and allows full interaction with the alkyl halide component to form presumably a chloronium ion. For a complete account see [18].

Activated Processes (Isomerizations)

Several examples have been found where initially prepared M^+ rearranges to an isomer, the transformations being either induced thermally or by light. With respect to the latter one may ask if the reaction really proceeds from excited M^+ , or if internal conversion results in a local T-increase which softens the matrix, and also suffices to bring M^+ across the ground state barrier. From theoretical considerations these barriers appear generally much lower than those for the corresponding neutrals; we have discussed such questions specifically for valence isomerizations [19]. It must also be recognised that M^+ exhibit usually rather low

lying excited states which favors efficient internal conversion and therefore ground state processes. For work dealing with such questions we refer to [17], and for some details of the complexity of thermally induced cationic processes to [20].

Shida and Hamill have found that c-stilbene⁺ (cS) in a rigid matrix is transformed into t-stilbene⁺ (tS) by light [1]. We have repeated their work and have in addition observed (in nBuCl/2MB at 77 K) that the efficiency of the process increases drastically if irradiation occurs into the second band of cS⁺ (~500 nm) instead of the first one (~800 nm). This, together with the earlier observation that the photoprocess for the neutrals (with high intrinsic ground state barrier) is very inefficient in a rigid environment, suggests that for the ionic process (with lower barrier) a local heating effect prevails being of course larger for the shorter wavelength.

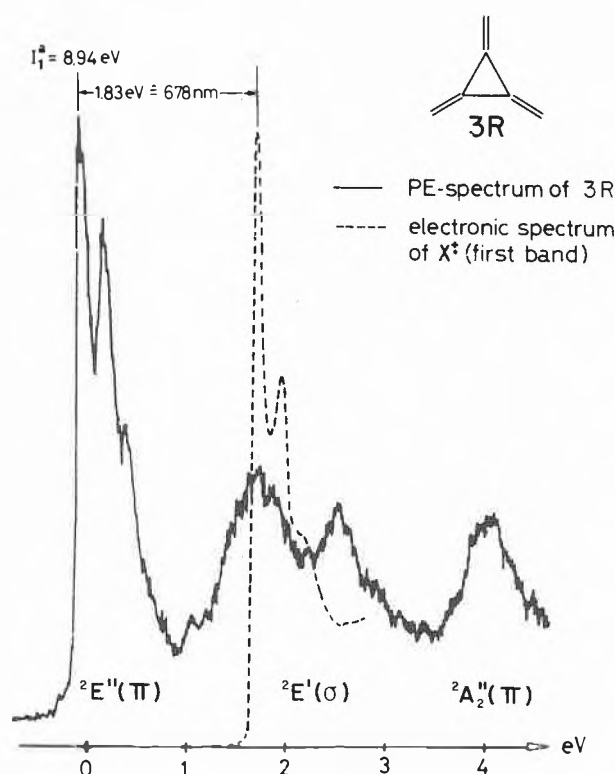


Fig. 9: Photoelectron spectrum of [3]radialene in comparison with the longest wavelength absorption of the product X⁺ of the thermal process.

Similar irradiation of tS⁺ leads to no detectable changes. Electron transfer quenching of several low lying acceptor triplets by either cS or tS at R.T. in polar fluid media results exclusively in tS⁺ within the time scale of our laserflash photolysis apparatus (~20 ns). It appears that cS⁺ is less stable than tS⁺, in agreement with the findings for the corresponding radical anions [25] and also with ΔH_r° (cS⁺ → tS⁺) < 0 from ΔH_r° (cS → tS) < 0 and I_a° (cS) > I_a° (tS) for the gas phase. For the radical anions an intrinsic barrier to isomerisa-

tion has been proven [21]. For the cations, however, this barrier – though quite likely – is not demonstrated by the above experiments. To our knowledge, no thermally induced rate process cS⁺ → tS⁺ could as yet be detected in matrix studies; in our matrix cS⁺ bleaches at 85 K. Interestingly, tS⁺ reacts under these conditions to red X whose spectrum bears some resemblance to that of cS⁺ (Fig. 10). The efficiency of the process

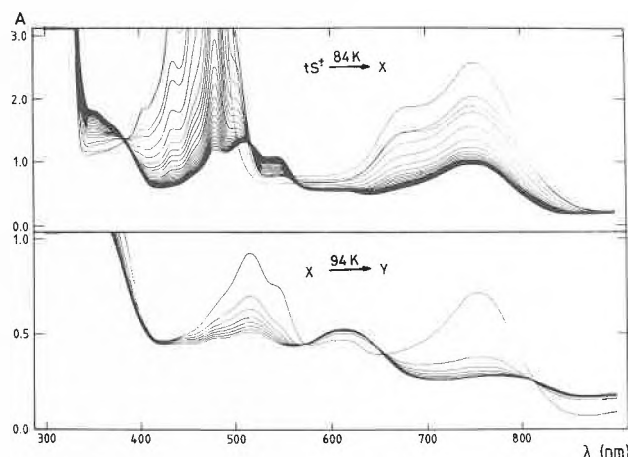
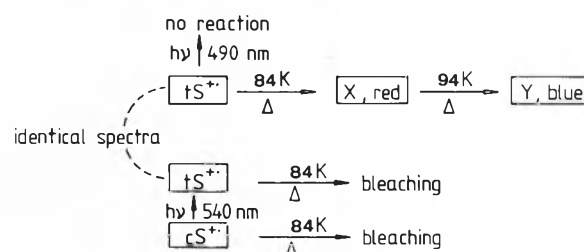


Fig. 10: Thermal processes of t-stilbene radical cation.

decreases with decreasing [tS] and bleaching becomes competitive. At 95 K X is converted to Y. Notably, tS⁺ prepared by illumination of cS⁺ does not exhibit X-formation but bleaches steadily. The observations are rationalized by assuming X = (tS)₂⁺, i.e. dimer cation formation and subsequent collapse at higher T to an adduct Y. For cS, cS⁺ steric factors prevent (cS)₂⁺-formation and also the formation of a mixed dimer ion (cStS)⁺ when tS⁺ is prepared from cS⁺ by light. Experience from exciplex chemistry suggests that hetero-dimer ions are anyway less stable than the

Stilbene Ions from γ-Irradiation



Stilbene Ions from CT-Quenching

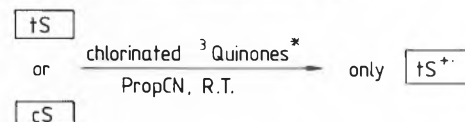


Fig. 11: Summary of preliminary results for stilbene radical cation processes.

homo-analogues. Support is also obtained from [22] where eximers were produced from oppositely charged radical ions: Only in the case of tS could emission be observed. Our preliminary results about this system are summarized in Fig. 11.

A truly electrocyclic radical cation process was reported by Shida and collaborators [23]: on illumination of 1,3-cyclohexadiene⁺ ring opening to all-trans-1,3,5-hexatriene⁺ takes place (Fig. 12). Analysis of the

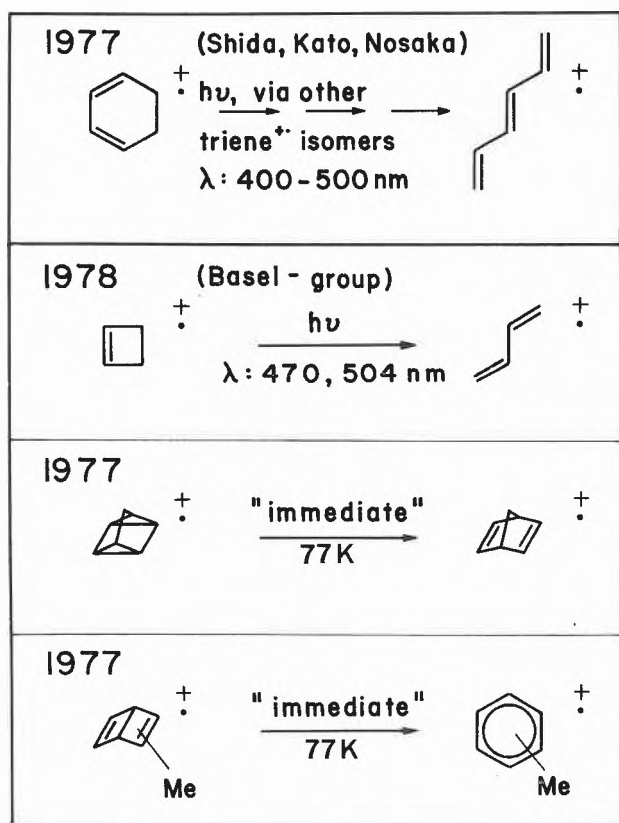


Fig. 12: Summary of electrocyclic radical cation processes.

transient spectra revealed the intermediacy of the other three configurational triene isomers. We have found a similar light induced process for cyclobutene⁺ as shown in Fig. 7. Unfortunately, no thermal activation could as yet be observed up to 90 K where bleaching sets in. The results could be taken as evidence for the presence of an intrinsic ground state barrier. Interestingly, however, the exothermicity of the hole transfer from matrix to CB (I(matrix)-I(CB) $\sim$ 0.8 eV) does not suffice to initiate the reaction, whereas for the gas phase process a rather small barrier of < 0.3 eV has recently been claimed [24], in line with [19]. The energetic discrepancy between gas phase and matrix work suggests that for the latter "environmental hindrance" (understood in the most general sense) may play some role.

Contrary to the above system, for Dewar benzene⁺ $\rightarrow$ benzene⁺ (hexamethyl-derivatives) [25], and quadricyclane⁺ (Q⁺) $\rightarrow$ norbornadiene⁺ (NBD⁺) [26] only the

more stable isomers were obtained (Fig. 12). Analysis shows that here the barriers should be lower and/or the change of molecular shape very modest. Evidently, "environmental hindrance" does not show up here; hole transfer is also more exothermic and may well lead to increased softening and/or a "hot" reaction. Addition of "hole transfer moderators" to the latter system still does not render Q⁺, suggesting that the barrier can be overcome at 77 K even under nearly thermalized conditions.

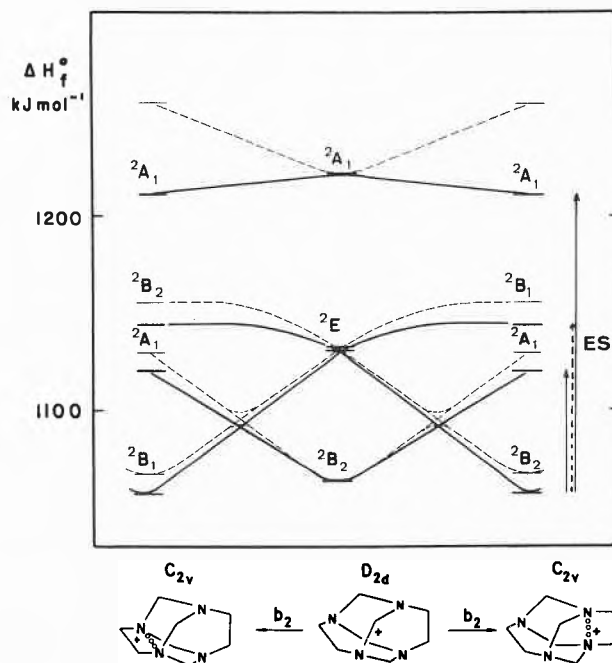


Fig. 13: State correlation diagram for the isomerization of 1,3,6,8-tetraazatricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecane radical cation (TA⁺).

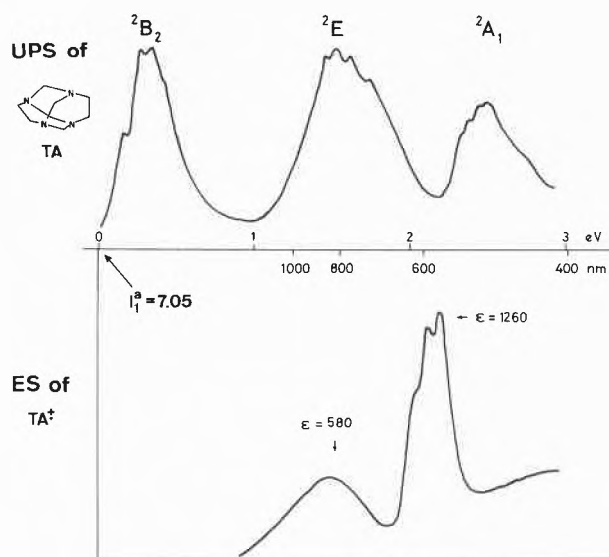


Fig. 14: Photoelectron spectrum of TA (D_{2d}) and electronic spectrum of the C_{2v}-isomer of TA⁺.

A final example is the tetraamine system (TA) shown in Fig. 14. The UPS revealed a b_2 -HOMO for TA (Fig. 14, top). As the ESR-spectrum of TA^+ (showing D_{2d} -symmetry also for the ion) favored an e-HOMO, an unprecedented "HOMO-inversion" between TA and TA^+ was postulated [27]. Subsequent MINDO/3-calculations (Fig. 13, dashed lines) resolved the puzzle: excited D_{2d} - TA^+ (2E) is strongly Jahn-Teller active, the degeneracy being lifted by the b_2 -mode. As the D_{2d} -ground state rises along this coordinate real crossing (no CI) occurs which renders a new ground state for TA^+ of C_{2v} -symmetry, exhibiting a 3 electron – 2 centre N-N-bond. In condensed phase the predicted energetic equality between the two gas phase isomers will be changed in favor of the C_{2v} -ion with more localized charge (full lines). The intervalence transition between the equivalent C_{2v} -isomers across the small barriers via the higher energy D_{2d} -intermediate is fast on the ESR-time scale and simulates effective D_{2d} -symmetry. On the other hand, the time averaged coupling constants arise from an electron moving in the $b_2(b_1)$ -MO of the C_{2v} -ions which still exhibit the nodal characteristics of the e-MO of the D_{2d} -structure. These arguments were put forward in [28]. They subsequently found support (Fig. 14) by the discrepancy between the UPS of TA and the ES of TA^+ (prepared from TA by oxidation with an aminium salt, by CT-quenching of the triplet of p-dicyanobenzene, and by γ -irradiation in nBuCl/2MB): The latter spectrum exhibits a transition around 2 eV, where the UPS is empty. The example shows again the virtue of comparing the UPS of M and the ES of M^+ to disclose unexpected bonding situations in the ion. It also underlines the importance of medium effects on the structure of charged species. One might add that for the related system DABCO a perfect correspondence between its UPS and the ES of $DABCO^+$ exists [3, 25]. Hence, speculations whether the ion perhaps exists in a [2,2,2]propellane-like structure with 3 electron – 2 centre N-N bond can be discarded.

Conclusions

In this paper, some aspects concerning the electronic and molecular structure of open-shell cations M^+ were discussed. It was emphasized that comparison between the UPS of M and the ES of M^+ is of great help in obtaining insight into the properties of the ion, conveniently prepared in rigid organic matrices by γ -irradiation. Mechanistic interpretation of observed ionic processes is, however, hampered by the fact, that –

with respect to fluid media – the rigid environment poses additional constraints on the solute ion. Much work needs to be done towards disentangling its intrinsic properties from those of the bulk material.

This work is part of project Nr. 2.015.-078 of the «Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung».

References

- 1 Hamill, W.H., in "Radical Ions", (E.T. Kaiser & L. Kevan, editors), Wiley Interscience, New York (1968).
- 2 Shida, T.: J. Phys. Chem. 82 (1978) 991 and references cited.
- 3 Shida, T., Nosaka, Y. and Kato, T.: J. Phys. Chem. 82 (1978) 695.
- 4 Bally, T., Haselbach, E. and Lanyiova, Z.: Helv. Chim. Acta 61 (1978) 2488.
- 5 Wittel, K. and McGlynn, S.P.: Chem. Rev. 77 (1977) 745.
- 6 Zahradnik, R. and Carsky, P.: Topics in Current Chemistry 43 (1973) 1; Acc. Chem. Res. 9 (1976) 407.
- 7 Shida, T. and Iwata, S.: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 3473.
- 8 Freiser, B.A. and Beauchamp, J.L.: J. Amer. Chem. Soc. 99 (1977) 3214.
- 9 Badger, B. and Brocklehurst, B.: J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1969: 2588.
- 10 Joussot-Dubien, J. and Lesclaux, R.: in "Org. Mol. Photo-physics, Vol. 1", (J.B. Birks, ed.), Wiley, New York (1973).
- 11 Gschwind, R. and Haselbach, E.: Helv. Chim. Acta 62 (1979) 941.
- 12 Reichardt, C.: Angew. Chem. 91 (1979) 119.
- 13 Gschwind, R., Haselbach, E., Klemm and J. Wirz: submitted to J. Amer. Chem. Soc.
- 14 Kuppermann, A., Flicker, W.M. and Mosher, O.A.: Chem. Rev. 79 (1979) 77.
- 15 Wirz, J. and Haselbach, E.: unpublished. For qualitative relations between singlet and doublet energies see [16].
- 16 Haselbach, E., Lanyiova, Z., Rossi, M. and Schmelzer, A.: Chimia 28 (1974) 19.
- 17 Shida, T.: J. Phys. Chem. 82 (1978) 991.
- 18 Bally, T., Haselbach, E., Lanyiova, Z. and Bärtschi, P.: Helv. Chim. Acta 61 (1978) 2488.
- 19 Haselbach, E., Bally, T. and Lanyiova, Z.: Helv. Chim. Acta 62 (1979) 577.
- 20 Bühler, R.E. and Funk, W.: J. Phys. Chem. 79 (1975) 2098; Kira, A., Imamura, M. and Shida, T.: J. Phys. Chem. 80 (1976) 1445; Kira, A., Nakamura, T. and Imamura, M.: ibid. 81 (1977) 511, 591; ibid. 82 (1978) 1961.
- 21 Gerson, F., Ohya, H., Swarcz, M. and Levin, G.: Chem. Phys. Letters 52 (1977) 587.
- 22 Brocklehurst, B.: J. Chem. Soc. Farad. II 1976: 1921.
- 23 Shida, T., Kato, T. and Nosaka, Y.: J. Phys. Chem. 81 (1977) 1095.
- 24 Gross, M.L. and Russell, D.H.: J. Amer. Chem. Soc. 101 (1979) 2082.
- 25 Lanyiova, Z.: Dissertation, University of Basel (1977).
- 26 Haselbach, E., Bally, T., Lanyiova, Z. and Bärtschi, P.: Helv. Chim. Acta 62 (1979) 583.
- 27 Nelsen, S.F. and Buschek, J.M.: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 6424.
- 28 Nelsen, S.F., Haselbach, E., Gschwind, R., Klemm, U. and Lanyiova, Z.: J. Amer. Chem. Soc. 100 (1978) 4367.

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.

Photochemische Addition von Anilinen an 1,3-Diene *

Synèse Jolidon und Hans-Jürgen Hansen **

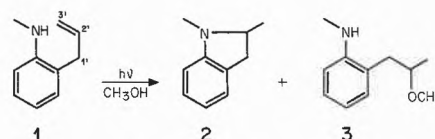
Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i. Ü.

Abstract

Anilines, e.g. aniline (**12**), N-methylaniline (**16**), 2,6-dimethylaniline (**14**), 2-(2'-butenyl)-N-methylaniline (**4**) or 2-(2'-cyclohexenyl)-N-methylaniline (**8**) when irradiated with a high pressure mercury lamp in methanol, acetonitrile, benzene or cyclohexane solution in the presence of an excess (3–60 fold) of 1,3-dienes, e.g. butadiene, trans-piperylene, isoprene or 1,3-cyclohexadiene yield corresponding N-allylated anilines (see Scheme 2–4). From butadiene and N-methylaniline (**16**) a 1:1 mixture of N-(1'-methylallyl)- and (E)/(Z)-N-(2'-butenyl)-N-methylaniline (**18** and (E)/(Z)-**19**, respectively) is obtained, whereas trans-piperylene and **16** leads to the formation of (E)/(Z)-N-(1'-methyl-2'-butenyl)-N-methylaniline ((E)/(Z)-**17**, Scheme 3). Irradiation of **16** in the presence of isoprene causes the formation of four compounds, namely N-(1',1'-dimethylallyl)-, N-(3'-methyl-2'-butenyl)-, N-(1',2'-dimethylallyl)-, and (E)/(Z)-N-(2'-methyl-2'-butenyl)-N-methylaniline (**21–24**, Scheme 4), respectively. The structure of all compounds are in accord with the assumption that product formation occurs via an electron-donor-acceptor (EDA) complex of the aniline and the diene in the singlet state which collapses to radical pairs (anilinyll and allyl radicals) by intramolecular proton transfer from the N,H group to the 1,3-dienyl radical anion. The combination of the radical pair yields the observed N-allylated anilines (cf. Scheme 5).

Wir interpretierten kürzlich die photochemische Umsetzung von 2-allylierten Anilinen (z. B. **1**) in methanolischer Lösung zu Indolinen (z. B. **2**) und 2-(2'-Methoxyalkyl)-anilinen (z. B. **3**) als eine Reaktion, die von einem intramolekularen Singulett-Elektronen-Donor-Akzeptor (EDA)-Komplex ausgeht, welcher sich zwischen dem angeregten Anilinchromophor und der Doppelbindung der 2-ständigen Seitenkette ausbildet [2] [3] (vgl. auch [1]) (Schema 1). Vollständige Elektronenübertragung auf das π^* -Orbital der Seitenkette, gefolgt von Protonierung von C(3') führt zu 1,5-Diradikalen, deren 1,5-Ringschluss direkt die Indoline ergibt und deren 1,3-Ringschluss Spiro[2.5]octa-4,6-dien-8-imine liefert, welche sich mit Methanol zu den 2-(2'-Methoxyalkyl)anilinen umsetzen.

Schema 1:



Wie wir nun fanden, lässt sich der intramolekulare EDA-Komplex bei Anilinen des Typs **1** offenbar leicht durch intermolekulare EDA-Komplexe mit 1,3-Dienen überspielen, denn bei der Bestrahlung¹ von (E)/(Z)-2-(2'-Butenyl)-N-methylanilin ((E)/(Z)-**4**) in Gegenwart von 60,7 Moläquiv. trans-Piperylen in Methanol wurden die bei der Bestrahlung von (E)/(Z)-**4** in reinem Methanol als einzige Produkte auftretenden Verbindungen **5** und **6** [2] nahezu nicht mehr gebildet (Schema 2). Dafür waren aber (E/Z,E)- und (E/Z,Z)-**7** entstanden. Ebenso verhielt es sich mit 2-(2'-Cyclohexenyl)-N-methylanilin (**8**), das bei der Bestrahlung in reinem Methanol nur trans- und cis-1,2,3,4,4a,9a-Hexahydrocarbazol(trans- und cis-**9**) und 2-(exo-Bicyclo[3.1.0]hex-6'-yl)-N-methylanilin (exo-**10**) ergibt [2], in Gegenwart von 3,3-Moläquiv. trans-Piperylen aber zur Hauptsache das Additionsprodukt **11**. Dass es sich hierbei um allgemein bei angeregten Anilinen und 1,3-Dienen zu beobachtende Additionsreaktionen handelt, zeigen die in Schema 3 angegebenen Beispiele².

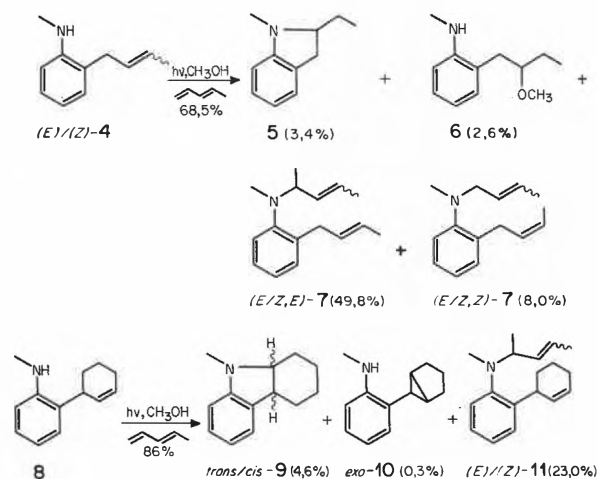
¹ Alle Bestrahlungen erfolgten mit einer 125-W-Quecksilber-Hochdrucklampe in ca. 10⁻² molaren Lösungen unter Stickstoff durch Quarz. Die Struktur der N-allylierten Aniline wurde entweder durch eine unabhängige Synthese und Vergleich der gas-chromatographischen Retentionszeiten oder durch ihre spektroskopischen Daten sichergestellt. Die in den Schemata angegebenen Ausbeuten wurden gas-chromatographisch bestimmt.

² Bei allen Bestrahlungen traten eine Reihe von weiteren Produkten (jedes < 1%) auf.

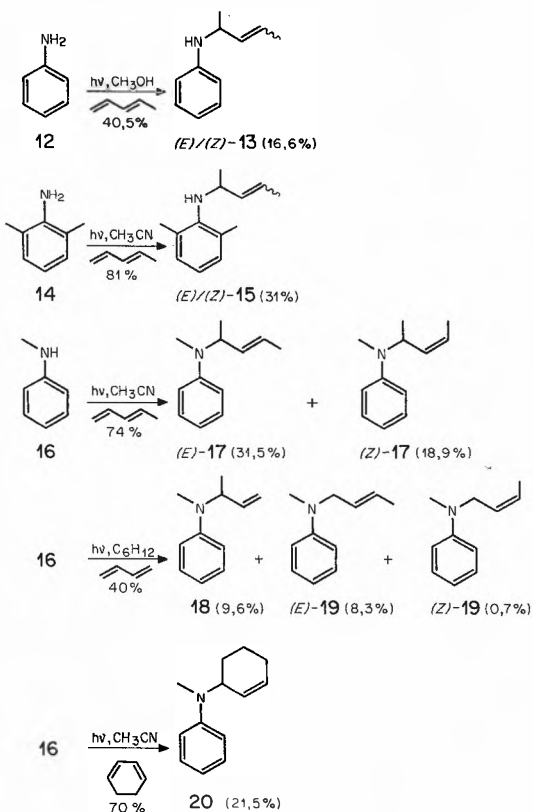
* 4. Mitteilung über Reaktionen elektronisch angeregter Allylbenzolderivate; 3. Mitt.: Siehe [1].

** Prof. Dr. H.-J. Hansen, Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1705 Freiburg i. Ü.

Schema 2:



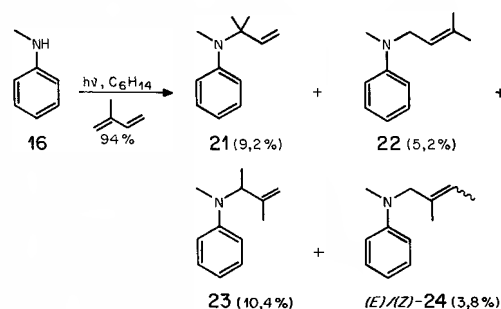
Schema 3:



Bei der photochemischen Umsetzung von Anilin (**12**) mit 30,6 Moläquiv. *trans*-Piperylen wurde ein Gemisch aus (*E*)- und (*Z*)-*N*-(1'-Methyl-2'-butenyl)-anilin (*(E)/(Z)*-**13**) in 16,6% (d.h. 41% in bezug auf umgesetztes **12**) Ausbeute erhalten. Ebenso reagierte 2,6-Dimethylanilin (**14**) mit einem 10fachen molaren Überschuss an *trans*-Piperylen in Acetonitril, indem (*E*)/(*Z*)-*N*-(1'-Methyl-2'-butenyl)-2,6-dimethylanilin (*(E)/(Z)*-**15**) in 31% (38% auf umgesetztes **14**) Ausbeute gebildet wurde. Entsprechend entstand aus *N*-Methylanilin (**16**)

und 10 Moläquiv. *trans*-Piperylen bei der Bestrahlung in Acetonitril (*(E)/(Z)*-*N*-(1'-Methyl-2'-butenyl)-*N*-methylanilin (*(E)/(Z)*-**17**) in 50,4% (68%) Ausbeute. Aber auch Butadien (50facher molarer Überschuss) und 1,3-Cyclohexadien (10facher molarer Überschuss) liessen sich mit **16** bei der Bestrahlung in Cyclohexan bzw. Acetonitril zur Reaktion bringen. In erstem Falle bildete sich in 18,6% (46,5% auf umgesetztes **16**) ein etwa (1:1)-Gemisch aus *N*-(1'-Methylallyl)- und (*E*)/(*Z*)-*N*-(2'-Butenyl)-*N*-methylanilin (**18** und (*E*)/(*Z*)-**19**), in letzterem *N*-(2'-Cyclohexenyl)-*N*-methylanilin in 21,5% (31%) Ausbeute.

Schema 4:



Auch mit Isopren (15facher Überschuss) reagierte *N*-Methylanilin (**16**) bei der Bestrahlung in Hexan (Schema 4), wobei in 28,6% (30,4% bezogen auf umgesetztes **16**) Ausbeute ein Gemisch aus *N*-(1',1'-Dimethylallyl)-, *N*-(3'-Methyl-2'-butenyl)-, *N*-(1',2'-Dimethylallyl)- und (*E*)/(*Z*)-*N*-(2'-Methyl-2'-butenyl)-*N*-methylanilin (**21**–**24**) erhalten wurde.

Die Strukturen der *N*-Allylketten zeigen, dass die Produkte wahrscheinlich aus intermolekularen EDA-Komplexen der Aniline und 1,3-Diene hervorgegangen sind³, indem darin die 1,3-Dienylradikalanionen am Ort grösster Elektronendichte (C(1) für das *trans*-Piperylenylradikalanion und C(1) und C(4) für das Isoprenylradikalanion) protoniert werden. Die so gebildeten Allylradikale (α,γ -Dimethylallylradikal aus *trans*-Piperylen⁴, α -Methylallylradikal aus Butadien sowie α,α -Dimethylallyl- und α,β -Dimethylallylradikal aus Isopren) kombinieren dann mit den gleichzeitig gebildeten Anilinylnradikalen zu den beobachteten Produkten. Bei der Reaktion mit dem *N*-Methylanilinyln-

³ Die bei *N*-Methylanilin (**16**) und Butadien in Cyclohexan zu beobachtende Fluoreszenzlöschung für **16** folgt der Stern-Volmer-Beziehung und ergibt für $k_q \cdot \tau = 41,0 \text{ mol l}^{-1}$, woraus sich mit $\tau = 2,75 \text{ ns}$ (Mittelwert aus $\tau(\text{Cyclohexan}) = 3,1$ bzw. 2,4 für Anilin bzw. *N,N*-Dimethylanilin (**4**)) eine Löschkonstante k_q von $1,5 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ableiten lässt, d.h. die Löschung der Fluoreszenz von **16** mit Butadien in Cyclohexan bei Raumtemperatur ist diffusionskontrolliert ($k_{\text{diff}}(\text{Cyclohexan}) \approx 1 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; vgl. [5]).

⁴ Produkte, die sich vom α -Aethylallylradikal ableiten lassen, können nicht in Mengen > 1% gebildet worden sein.

radikal werden dabei die im Schema 5 angegebenen Reaktionsverhältnisse mit C(α) und C(γ) beobachtet. Dass diese Verhältnisse weitgehend unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel sind, was für eine Radikal-kombinationsreaktion spricht, zeigen die in der Tabelle angegebenen Ausbeuten der Photoreaktion von N-Methylanilin (**16**) mit Butadien in verschiedenen Lösungsmitteln. Man sieht, dass das Verhältnis **18**/(E) + (Z)-**19** innerhalb der Messgenauigkeit konstant ist und $1,08 \pm 0,01$ (= 52 zu 48 %; vgl. Schema 5) beträgt.

Tabelle 1: Photochemische Umsetzung von N-Methylanilin (**16**) mit Butadien in verschiedenen Lösungsmitteln^{a)}.

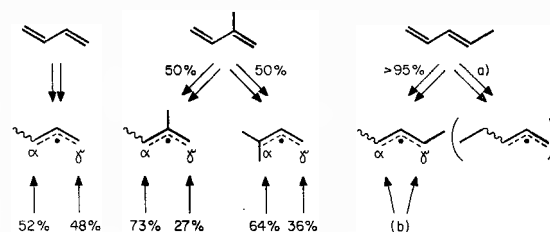
Verbindung (Nr.)	Lösungsmittel			
	Cyclohexan ^{b)}	Benzol	Acetonitril	Methanol
N-Methylanilin (16)	60,3	73,9	47,1	47,2
(1'-Methylallyl)-N-methylanilin (18)	9,6	5,6	17,5	7,4
(E)-(2'-Butenyl)-N-methylanilin ((E)- 19)	8,3	4,4	14,0	6,3
(Z)-(2'-Butenyl)-N-methylanilin ((Z)- 19)	0,7	0,8	1,9	0,6
18 /(E) + (Z)- 19	1,07	1,08	1,10	1,07

a) Wenn nichts anderes angegeben wird, erfolgten die Bestrahlungen während 5 Min. in 10^{-2} molarer Lösung in Gegenwart eines 10fach molaren Überschusses an Butadien. Die Angaben stellen gas-chromatographisch ermittelte, prozentuale Anteile dar.

b) 8 min. Bestrahlung in Gegenwart eines 50fach molaren Überschusses an Butadien.

Es ist weiterhin von Interesse zu bemerken, dass das (E)/(Z)-**19** Verhältnis von dem Dienüberschuss abhängig ist: Bei der Bestrahlung (8 Min.) von **16** in Gegenwart eines 50fach molaren Überschusses wurde (E)/(Z)-**19** = 11,9 gefunden (Schema 3), bei nur 10-fachen molaren Überschuss aber 3,85, d.h. (E)- und

Schema 5:



a) Produkte dieses Reaktionsweges nicht beobachtet (< 1%).

b) Reaktionsverhältnis aufgrund der vorliegenden Versuche nicht bestimmbar.

(Z)-**19** unterliegen unter den Bestrahlungsbedingungen offenbar einer (E)/(Z)-Isomerisierung, die durch trans-Piperylen gelöscht wird. Aus dem bei der hohen Dienkonzentration erhaltenen Verhältnis von 11,9 lässt sich ableiten, dass das α -Methylallylradikal bei der Reaktion mit den N-Methylanilinylnradikal hauptsächlich in der trans-Konfiguration vorliegen muss, das bedeutet aber, dass auch Butadien in EDA-Komplex bevorzugt in der s-trans-Konfiguration vorgelegen haben muss. Weitere Versuche sind im Gange.

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

Literaturverzeichnis

- 1 H. Bader und H.-J. Hansen: *Helv. Chim. Acta* 62, (1979) Fasc. 8.
- 2 S. Jolidon und H.-J. Hansen: *Helv. Chim. Acta*, 62 (1979) Fasc. 8.
- 3 U. Koch-Pomeranz, H. Schmid und H.-J. Hansen: *Helv. Chim. Acta*, 60, (1977) 768.
- 4 I. B. Berlman: *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York 1971.
- 5 S. L. Murov: *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York 1973.

Praxis, Technik

The Applications of Heterogeneous Catalysis to Organic Chemical Processes



D.L. Trimm *

University of
New South Wales,
Kensington, Australia

Abstract

As a result of the wide applications of heterogeneous catalysis to organic chemical processes, attention is focused in this text on how to select a catalyst for a particular reaction. An attempt is made to set up a logical framework for the choice, using the hydrogenation of methyl formate as an illustrative example. It is seen to be necessary to use arguments originating with both the chemistry and the chemical engineering of the system in order to choose a catalyst.

Introduction

Perhaps the biggest problem in considering the applications of heterogeneous catalysis in organic chemical processes is knowing where to begin. It has been stated that some 95% of all industrial chemicals come into contact with a catalyst before they reach the market place, a figure that defies any attempt to give a brief overall picture of the applications. As a result, it is necessary to adopt a somewhat limited approach to the subject.

The general approach to catalysis is that it is one of the last strongholds of black magic. A variety of solids have been recognised, over the years, to have the capacity to catalyse different reactions. These are often recognised by trial and error testing and it is widely believed that application of scientific methods are, at best, a means of rationalising experimental observations. It is a fact, however, that this is no longer the case. It begins to be possible to predict, on the basis of theoretical arguments, the best catalysts for a particular reaction. As a result, it seems opportune to discuss how one can select a catalyst for an organic chemical process application. To do this it is necessary

to apply information often classified as chemistry or chemical engineering, divisions which tend to become meaningless in the context of heterogeneous catalysis. It is better to state that the activity and selectivity of a catalyst are affected by the inherent chemistry of the system and by mass and heat transfer. The relative importance of an individual effect is dictated only by the system itself.

In this situation, it is obvious that the number of factors that can influence the choice of a catalyst is very large indeed. As a result it is necessary to set up a logical framework for the approach to the problem in which each factor can be considered in turn. This presentation is concerned with this framework, and illustrative examples are used only to clarify the approach. Numerous examples of particular applications have shown that the method works [1,2,3,4], even though it is always necessary to add the caveat that a prediction can only be relied upon after it has been experimentally tested.

A choice is based upon several sequential events:

- a) Recognition and description of the reaction to be catalysed.
- b) Consideration of the primary components of the catalyst. That is to say that the major components of the catalyst are chosen on the basis of established chemical and chemical engineering principles, and the predictions are experimentally tested.
- c) Consideration of the secondary components of the catalyst. That is to say that the experimental testing shows that the primary catalyst, although active, is inadequate in some respect. It is then necessary to explore the possibility of correcting this inadequacy.

These events will be considered in turn, using the hydrogenation of methyl formate as an illustrative example. Experimental testing will not be described, since an adequate survey has been published elsewhere [5,6]. The importance of the interaction between prediction and experiment will, however, be stressed throughout.

a) Recognition and description of the reaction to be catalysed.

One difficult problem with choice of catalysts is always to select the reaction to be catalysed. Of course the reaction has always to be thermodynamically feasible, and this is easily decided (7). What is more difficult is to decide whether a reaction is economically feasible, both now and in the future. Thus, for example, if a

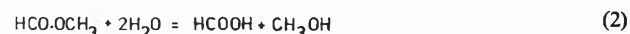
* The School of Chemical Technology University of New South Wales P.O. Box 1, Kensington, N.S.W. Australia. 2033

product such as methanol is desired, is it better to prepare the product by hydrogenation of methyl formate or by direct combination of carbon monoxide and hydrogen? Circumstances, in the form of present and future supply of the raw materials, may often dictate particular choices.

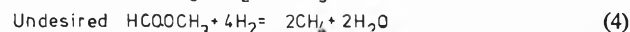
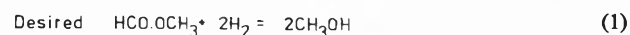
Given the reaction, it is then necessary to describe the chemical possibilities. Thus, for example, the production of methanol from methyl formate can be written as a hydrogenation



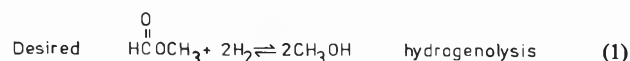
or as a hydration and a hydrogenation



There is, at this stage, a small divergence of opinion as to the degree of detail that is necessary. One alternative is to write down the obvious desired or undesired reactions only, for example, as



The second alternative, favoured by Dowden [2,3], is to write down as complete a description of the reactions that could occur as is possible. Self interactions or cross interactions of the various components present in the system are written in a logical sequence:



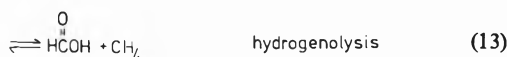
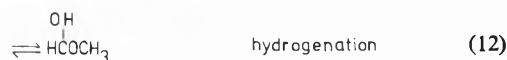
Undesired Degradation Reactions



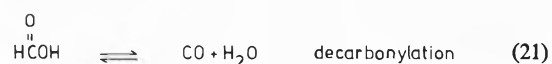
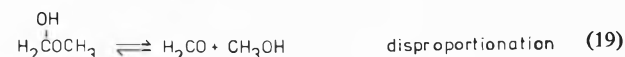
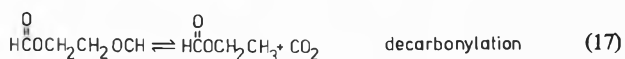
Self interactions



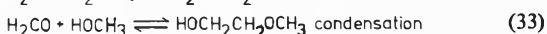
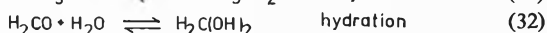
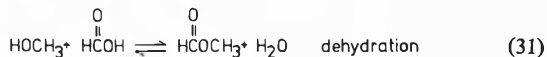
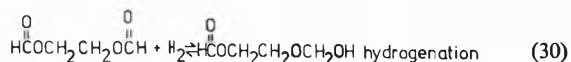
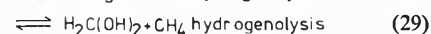
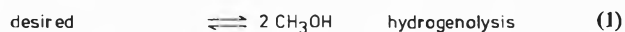
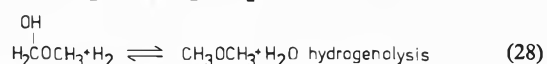
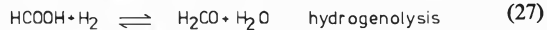
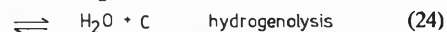
Cross interactions of reagents



Reactions of products



Cross interactions



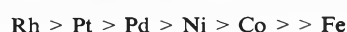
etc.

At first sight this second approach would seem to be unnecessarily cumbersome, but the advantages appear in the next step of the description. This involves the recognition of the type of reactions appearing in the description above. Thus, for example, selective hydrogenation/hydrogenolysis (reaction 1) is desired while decarbonylation (reactions 5,18,21), decarboxylation (reactions 6,15,17), dehydrogenation (reactions 8,9,10,14) etc. are not. Further to this, the scheme also gives some idea of selectivity, in that hydrogenolysis is both desired (reaction 1) and undesired (reactions 11,13,22,23,24,26,27,28 and 29).

The advantages of this general classification become apparent as a result of the fact that activity patterns offer the first major guide to choice of catalysts. It has been known for some considerable time that the relative activities of catalysts for particular types of reaction is often the same. Thus, for example, the activities of metallic catalysts for hydrogenolysis have been found to decrease in the order



while, for dehydrogenation, the activities decrease in the order



Similar activity patterns may be set up for desired and undesired types of reaction, leading to the recognition of components that would be expected to offer greatest selectivity. Of course, the process will suggest several possibilities, not least because similar activity patterns can be set up for metals, metal oxides and metal sulphides [2,4]. Nonetheless, the application of activity patterns offers a powerful means of limiting the number of catalysts to be tested. Indeed, there are grounds to suggest, at least in some cases, that a choice of catalysts can be made on the basis of activity patterns alone.

To summarise, then, the first step in choosing a catalyst for a reaction is to recognise and describe the desired and undesired reaction. Description involves the chemistry of possible reactions (and their thermodynamics), and the classification of reactions into general classes suitable for the application of activity pattern arguments.

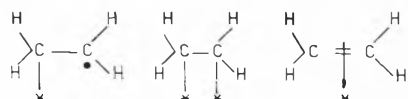
What has not been stressed, but is important, is the continuing interaction between arguments as described above and the thermodynamics and economics of the situation. Feed back from experimental testing is minimal, except where the activity patterns lead to some testing of catalysts.

At this point it is necessary to decide whether to terminate the choice procedure or to proceed. In essence this decision rests on the feasibility of the reactions suggested (on thermodynamic or economic grounds), and on the information acquired through the application of activity pattern arguments. If the reactions are feasible and if insufficient information is available then it is necessary to consider the primary components of the catalyst on a more fundamental basis.

b) Consideration of the Primary Components of the Catalysts

Catalysis is a surface phenomenon in which the inherent chemistry of the system is affected by mass and heat transfer. The first stage in choosing the primary components of a catalyst is, then, to write the reactions as they could occur on the surface. This involves consideration of possible adsorbed species, and this may be done at several levels.

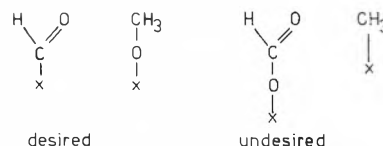
The easiest way is to search the literature for experimental or theoretical predictions of what adsorbed species could be present on the surface. In many cases such information is readily available. Thus, for example, it is well known that hydrogen adsorbs on most transition metals in the atomic form and that olefins may adsorb by breaking a bond or by pi-adsorbing [8]



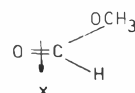
In other cases, the position is more speculative. Theoretical calculations of differing complexity can be

used to assess the probability of finding different species [9] but these are so complex that it is usually better only to use the labours of others where this is possible [10]. Where no information can be found, it is possible to argue by analogy, and this was done in the case of methyl formate. The species suggested included

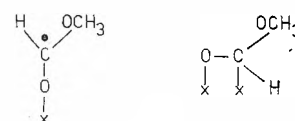
(i) dissociative adsorption



ii) Pi bonded associative adsorption



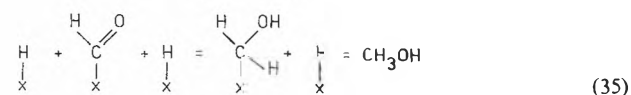
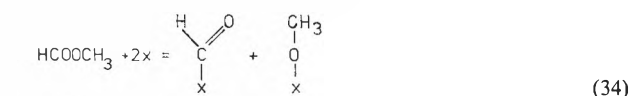
iii) Sigma bonded associative adsorption



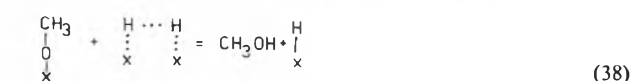
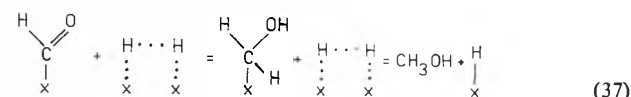
The next step is to write down reactions as they *could* occur on the surface, considering all possible adsorbed species. Needless to say, this is highly speculative and may involve several alternatives. Thus, for example, the hydrogenation of methyl formate may be written as:

Mechanism A: Reactions of dissociatively adsorbed ester

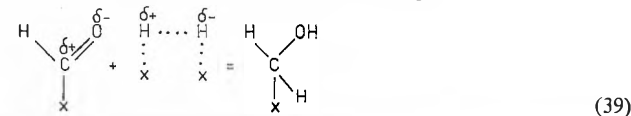
a) with atomic adsorbed hydrogen



b) with weakly adsorbed hydrogen molecules

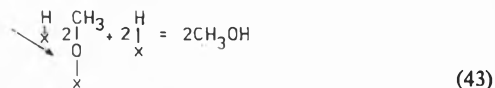
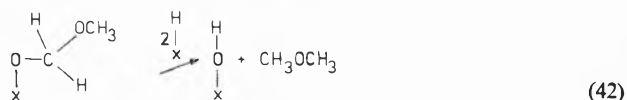
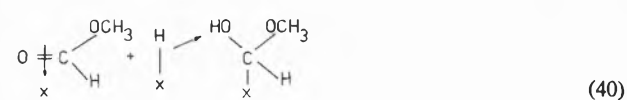


c) with partially ionised molecular hydrogen

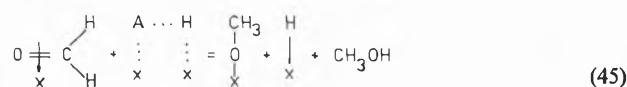
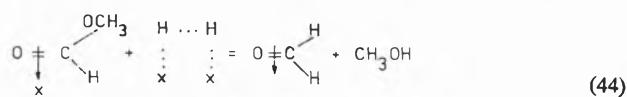


Mechanism B: Reaction between pi bonded methyl formate and

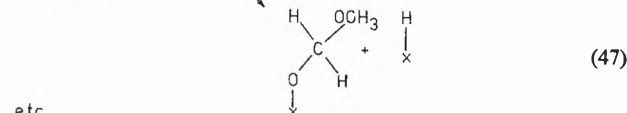
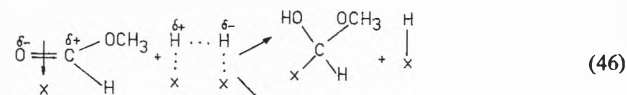
a) atomic hydrogen



b) weakly adsorbed hydrogen



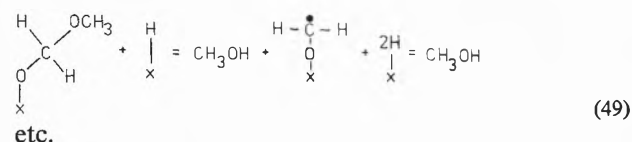
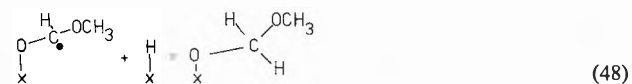
c) partially ionised hydrogen



etc.

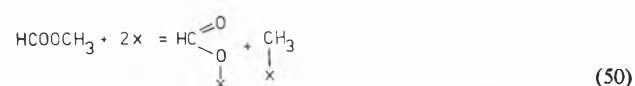
Mechanism C: Reaction of sigma bonded methyl formate with

a) atomic hydrogen



etc.

In considering these mechanisms, it is obvious that one potential difficulty arises with mechanism A, in that dissociative adsorption could produce methyl fragments which would react to produce methane



Bond energy calculations show that this is less likely, but only by 16 Kcal mole⁻¹. As a result, it would seem preferable to try to avoid mechanism A.

From the postulated reactions on the surface, it is now clear what we would like to see from the primary components of the catalyst, namely that methyl formate should be pi adsorbed or sigma adsorbed and that hydrogen adsorption in any form is acceptable. It should be stressed that the proposed mechanisms are highly speculative, but that they do allow some definition of requirements.

The application of different theories can now be attempted. From the postulated reactions on the surface, several concepts are apparent. Firstly, it is obvious that both hydrogen and methyl formate must be adsorbed in close proximity to one another. By analogy with other hydrogenation systems [8] arguments based on heats of adsorption can be used as the basis of prediction. If the adsorption of hydrogen is too strong then methyl formate will not be adsorbed: if it is too weak, then insufficient hydrogen will be adsorbed. The heats of adsorption of hydrogen decrease smoothly with increasing periodic group number as do the heats of adsorption of inert hydrocarbons [8]. Optimal values of heats of adsorption can be expected to lie round about group VIII metals [8, 11] although, in the absence of exact data for methyl formate adsorption, predictions on this basis are likely to be vague.

The second approach has been called the coordination chemistry approach. It is seen, for example, that one desired reaction involves pi-bonded methyl formate. The question then arises as to whether it is possible to recognise solids that favour this kind of adsorption. In many cases, the answer is positive. Thus, for example, adsorption centres having 0, 1, 2, 3, 8, 9 and 10 d electrons favour pi adsorption [1, 2], and possible components include *Metals* Sc, Ti, V, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Rh, Pd, Ag, Cd, Pt and Au.

Considering the gases present it would be impracticable to use Sc, Ti, V, Y, Zr, Cd or Au.

Metal ions (oxides or sulphides)

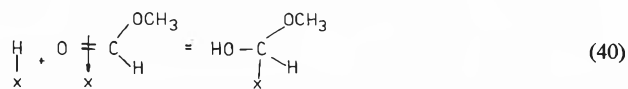
Sc³⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, Th⁴⁺, V³⁺–V⁵⁺, Nb³⁺–Nb⁵⁺, Cr³⁺, Mo³⁺–Mo⁶⁺, W⁶⁺, U⁴⁺–U⁶⁺, Mu³⁺–Mu⁴⁺, Re⁴⁺, Ni²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, Cu²⁺, Ag⁺ and Au³⁺.

Again, it is possible to eliminate various ions. However, —it is not the purpose of this text to develop the choice of a particular catalyst, but more to illustrate the method of approach. In brief, the coordination chemistry approach rests on the idea that desired (and undesired) species on the surface can be suggested and that, from knowledge of the inorganic chemistry of different solids, it is possible to recognise potential catalysts which will favour the desired adsorption (and inhibit the undesired adsorption).

The third approach cannot be used in the context of the hydrogenation of methyl formate, since it involves the possibility of transfer of an electron during catalysis. Many oxidation reactions involve the transfer of an electron to or from the catalyst [12], and this can have two important effects on the choice. The first relates electron transfer and the coordination chemistry approach. Suppose, for example, that the desired reaction involves a change from pi-adsorbed reactants to products which *can* pi adsorb but which are required to desorb [1]. If electron transfer occurs during catalysis, it would obviously be desirable to have a metal ion which could pi-adsorb before the electron was transferred but which could not pi-adsorb after the transfer. Several such ions exist [1,13], and this requirement can narrow the choice even further.

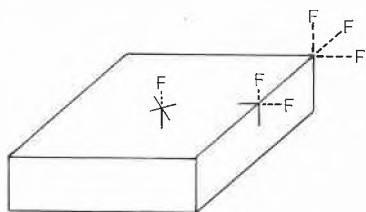
Secondly, the possibility of electron transfer relates directly to the well known attempts to link catalysis with conductivity [14]. If an electron is to be transferred to the catalyst, it is obviously desirable to avoid solids which are insulators, or which have an excess of electrons themselves.

The final approach to the choice of the primary component involves consideration of the geometry of the proposed reactions. This can be important in two ways. Considering, for example, the reaction 40 then it is

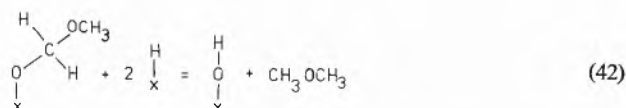


obvious that the site-site distance would be optimal when equal to the distance between C and H in the COH bond. As a result it should be possible to match the lattice parameters of possible catalysts to the C—O—H distance and, as a result, to suggest possible catalysts. This approach often works [1,4], with equal emphasis being placed on catalyst geometries that match desired transformations and are not suitable for undesired transformations.

In addition, however, edges and corners of catalyst materials may be important. Consider the case of an octahedral coordinated centre, held in a catalyst particle. On the plain surface of a particle only one coordination position will be unattached to other centres while, at the edge of a particle, two will be free and, at the corner of a particle, three will be free:



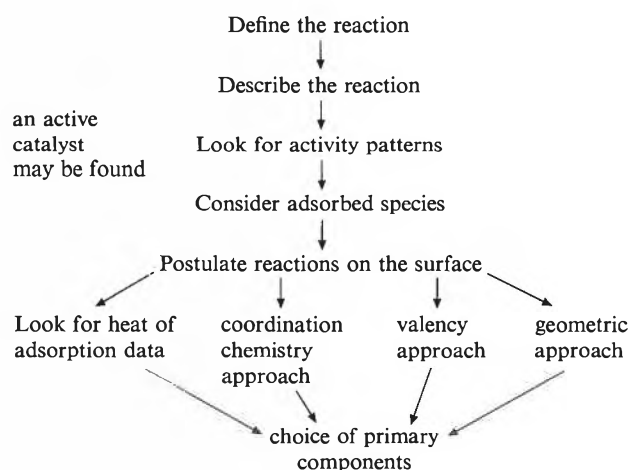
For a reaction such as



it is obvious that a corner site could well be advantageous, since the two gases required to react can adsorb on 3 sites adjacent to each other on the same centre.

This is an interesting concept, since the size and perfection of the catalyst crystallites on a support (and hence the number of edges and corners) can be influenced by preparation [15]. Fast deposition will lead to less perfect crystals. It is a fact, however, that some reactions are sensitive to structure and others are not, and—beyond the application of a few empirical rules [3]—we cannot distinguish between them. From the point of view of choice, however, it is easy to see (as with reaction 42) whether structure effects can be expected to be important. If this is so, then it is an easy matter to adjust preparation conditions.

It is convenient, at this point, to summarise the factors that influence the choice of primary components of a catalyst. Remembering that, so far, only the chemistry of the systems has been studied, the overall procedure is summarised as in Scheme 1.

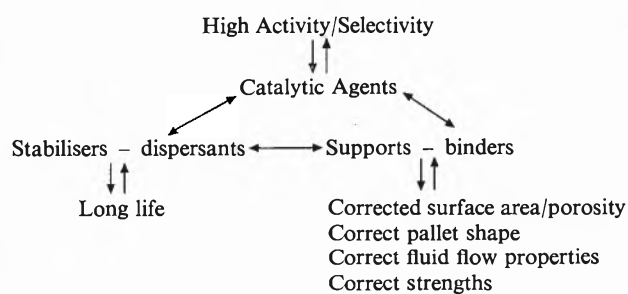


Scheme 1: The chemistry of the choice of primary components of a catalyst.

It is now necessary to consider factors affecting the choice of the other primary component of a catalyst, the support. Chemical arguments are important, but the influence of mass and heat transfer begins to emerge in considering this choice.

Perhaps the most important factors in choosing a support are based on the physical properties desired in the catalyst. This aspect has not received the attention that it deserves, although Andrews has presented a good, but too short, review [16]. Factors that should be considered are summarised in Scheme 2. What this scheme does not bring out is the interaction between mechanical strength and mass and heat transfer.

The problem is easy to identify. Thus, for example, hydrogenation of methyl formate to methanol is a partial hydrogenation, and the production of methane



Scheme 2: Factors affecting the mechanical strength of pellets.

is not desired. If the catalyst is too porous, methanol will be trapped and will hydrogenate to methane. This would infer (in order to increase surface area and, as a result, activity) that the overall catalyst should contain wide pores. Although correct, this will result in a mechanically weak catalyst. As a result, the optimum structure will involve sufficiently wide pores to favour the absence of mass transfer limitations, but

the porosity should not be such as to weaken the catalyst unduly.

Once again, the application of mass and heat transfer arguments to the choice of catalyst involves reversal of the normal arguments. First it is necessary to decide whether mass or heat transfer limitations are desirable or not: in practise this usually involves the presence or absence of *Knudsen* diffusion [15]. Calculations of the approximate mean free path of the reactants and products are then carried out, and this gives a direct estimate of the pore size to be selected or avoided. An appropriate choice can then be made, bearing in mind other factors (see below). As a general guide, information summarised in table 1 is useful.

There are, however, other factors which influence the choice of support. It has long been established that bifunctional catalysis, involving both the catalyst and the support, may be important [11, 15]. However it is also true that other, less desirable, chemical interactions may occur between catalyst and support leading, for example, to the presence of catalytically inactive solid

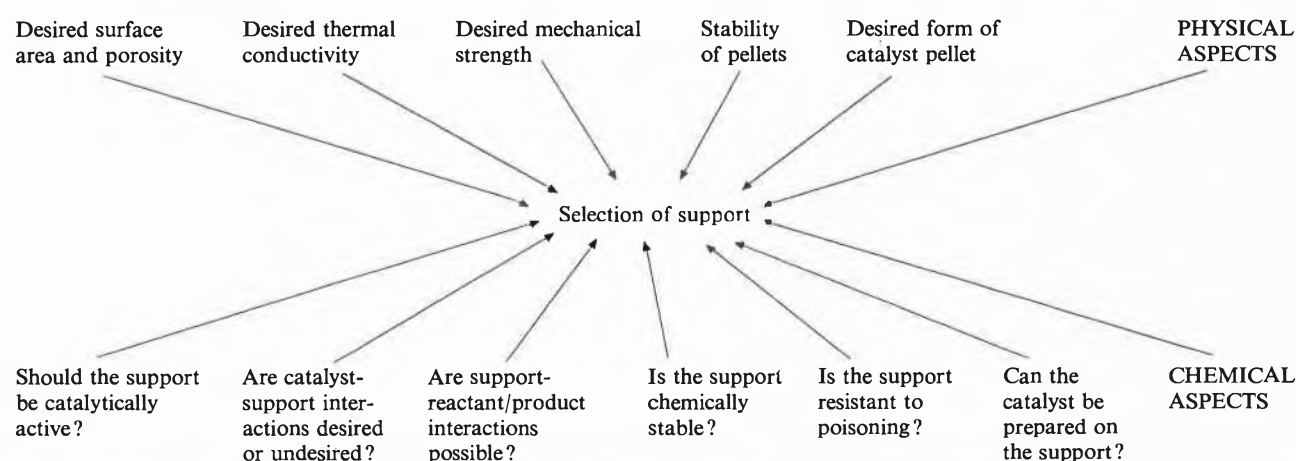
Table 1: Mass and heat transfer and their effect on choice of catalyst

The reaction produces	Diffusional effects are		Surface area *	Porosity *
	desirable	undesirable		
Terminal products such as CO ₂ , CH ₄ etc.	×	×	medium high	medium : maxima in PSD at 50–100 Å high, provided temperature is not too high low, if temperature rise is very large.
Two products concurrently one of which is desired	×	×	medium medium	medium : maxima in PSD at 50–100 Å low porosity of very wide pores
Two products consecutively, the first of which is desired	×	×	medium medium	medium : maxima in PSD at 50–100 Å low porosity or wide pores
A product, but there is a potential poison in the feed or produced	×	×	medium medium	medium : pores must be such either not to allow the poison to enter the pores or to avoid pore blocking by poison accumulation low porosity or very wide pores
A very high temperature rise	probably unavoidable		low	non-porous

It is assumed that temperature control is necessary, and that the thermal conductivity of the support is consistent with this.

* Consistent with desired strength

Scheme 3: Factors affecting choice of support



phases. As a result, choice of support involves more than just consideration of mass and transfer and of mechanical properties. Other important aspects of the choice are summarised in Scheme 3.

The choice of the support effectively completes consideration of the primary components of a catalyst. It must be stressed that the procedure above suggest a series possible catalysts, and distinction between them must always involve experimental testing. In essence, primary catalysts are being suggested on the basis of different theoretical arguments, which may or may not be significant in the context of the particular application. Testing, and feedback from testing, is the only reliable indicator given that the procedure above leads to the limitation of the number of catalysts to be tested to a very significant extent.

c) Consideration of the secondary components of the catalyst

Choice of secondary components is a much more subjective procedure, since it relies on results obtained from the testing of primary components. Basically the experimental results indicate that the catalyst is active but that it is not performing as well in some respects as is desired. What is required is to add a minor component to the catalyst that will improve its performance.

The first approach is based on scientific common sense, applied to the experimental results. Thus, for example, if a catalyst is hydrogenating methyl formate through to methane rather than to methanol, it is possible to reduce activity partially poisoning or alloying the catalyst. Nickel can be converted to nickel sulphide [17] or to a nickel-copper alloy [18], both of which are less active hydrogenation catalysts.

The second approach involves a much more detailed study of the mechanism of the reaction, in the hope that this will lead to improved catalysts. In this case there is always a difficult decision as to whether the system is worth the effort involved. Generally, such a detailed study should be applied only where the catalyst is already in use, but should be improved.

Two types of study can be revealing. The first, more traditional, study involves the exploration of the chemistry of the reaction to be catalysed and, in this respect, the use of isotopic tracers proves particularly valuable [19]. The second is less widely used, but is proving particularly useful. It involves the use of "framework" catalysts in which the environment of a particular catalyst centre is carefully controlled. The most obvious case involves alloys, in which the number of metal atoms in a group on the surface can be controlled. Thus, for example, dilution of (active) nickel by (inactive) copper has been used to show that an ensemble of four nickel atoms is necessary to carry out a methanation reaction [20]. In other systems, more sensitive tests can be carried out. Thus, for example, the coordination geometry of an oxide metal ion can

be controlled by preparing a dilute solid solution of the catalytic oxide in an inert host oxide possessing the desired geometry [21]. Alternatively, the number of defects associated with a catalyst can be controlled by the choice of other host lattices [22]. Experimental testing of these framework catalysts can often reveal the importance of a particular effect, and lead to improvements in the parent catalyst.

All in all, however, consideration of the secondary components of a catalyst is a problem particular to individual systems, and it is difficult to generalise without results obtained from experimental testing.

Summary

The selection of a catalyst for a particular application is always difficult unless there is previous experience with a closely related system. However it is possible to generate a framework on which the choice can be based. This involves a blend of empirical and theoretical concepts applied to the particular application in a logical manner. It must be noted, however, that the final choice can only be developed in the light of experimental testing. The procedure described is a useful guide to thought, and limits the number of catalysts to be tested. As such it can save considerable time and effort.

Acknowledgement

My thanks are due to a group of M.Sc. students at N.T.H., Trondheim, for data on the methyl formate reaction.

References

- 1 Trimm, D. L. Chem. and Ind. (London) 1012 (1973).
- 2 Dowden, D. A. Chem. Eng. Prog. Symp. Sci. 63, No. 73, 90 (1967).
- 3 Dowden, D. A. La Chimica e l'Industria 55, 639 (1973).
- 4 Trimm, D. L. Towards the design of catalysts. Elsevier (in preparation).
- 5 Trifiro, F. and Pasquon, I.: La Chimica et l'Industria 52, 944 (1970).
- 6 Sunderland, P.: Trans. Inst. Chem. Eng. 54, 135 (1976).
- 7 Janz, G. J.: "Thermodynamic Properties of Organic Compounds". Academic Press N. Y. (1967).
- 8 Bond, G. C.: "Catalysis by Metals". Academic Press N. Y. (1962).
- 9 Dowden, D. A.: Cat. Revs. Sci. Eng. 5, 1 (1972).
- 10 Beran, S. and Zagradnik, R.: Kin. and Cat. 18, 299 (1977).
- 11 Bond, G. C.: Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications. Oxford Chemistry Series (1974).
- 12 Germain, J. E.: "Catalytic Conversion of Hydrocarbons". Academic Press (1969).
- 13 Goldwasser, M. and Trimm, D. L.: Acta. Chem. Scand. Ser. B. 32, 286 (1978).
- 14 Krylov, O. V.: Catalysis by Non-metals. Academic Press N. Y. (1969).
- 15 Thomas, J. M. and Thomas, W. J.: "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis". Academic Press (1967).
- 16 Andrew, S. P. S.: "Catalyst Handbook". Wolfe Scientific Texts (1970).
- 17 Weisser, O. and Landa, S.: "Sulphide Catalysts: their properties and applications". Pergamon-Vieweg: Oxford (1973).
- 18 Ponc, V.: Cat. Revs. Sci. Eng. 11, 41 (1975).
- 19 Ozaki, M.: "Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis". Academic Press N. Y. (1977).
- 20 Bond, G. C. and Turnham, B. D.: J. Catal. 45, 128 (1976).
- 21 Vickerman, J. C.: Catalysis, Vol. 2., p. 107. Specialist Periodical Report of the Chem. Soc. (London) (1978).
- 22 Sleight, A. W. and Linn, W. J.: Annals N. Y. Acad. of Sci. 272, 22 (1976).

In der Folge veröffentlichen wir einen Aufsatz von Prof. Marincek zum immer noch aktuellen Thema der Hochschulreform. Arbeiten der vorliegenden Art haben bis jetzt in den Spalten der «Chimia» wenig Platz gefunden. Wir legen diese, in der Form und im Inhalt zum Teil unorthodoxen Aussagen unseren Lesern vor, ohne dass sie in jeder Hinsicht die Meinung der Schriftleitung wiedergeben.

Weiteren Beiträgen zum angesprochenen Themenkreis könnte jedoch in einer späteren Ausgabe dieser Zeitschrift wieder Raum gegeben werden.

Redaktion

Was macht eine Elite-Hochschule? Das Beispiel MIT (Massachusetts Institute of Technology)



Borut Marincek *
ETH Zürich

«Wenn einer jeden Tag versucht, ein ganz kleines bisschen der Geheimnisse zu verstehen, ist's genug.

Wenn er seine heilige Neugier verliert, ist er verloren.»

Albert Einstein

Wenn man als Gast die Gelegenheit hat, am MIT zu wirken, dann zieht man unwillkürlich Vergleiche zwischen dieser Institution und der eigenen Hochschule, und von selbst stellt sich auch die Frage, warum das MIT weltweit als Elite-Hochschule gilt.

Ist das MIT tatsächlich eine Elite-Hochschule?

In den USA werden die Hochschulen und Universitäten oft nach ihrer Qualität, bezogen auf die Fach-Bereiche (wie Chemie, Bauwesen, Physik usw.) klassiert. An der ersten Stelle dieser Listen steht meist das MIT; und es folgen z. B. Harvard, Caltec, Berkeley, Stanford, Princeton, Columbia, Yale, Mellon, gefolgt von anderen (siehe Tabelle 1, als Beispiel für das Maschineningenieurwesen). Weiterhin stellt man fest, dass in letzter Zeit 5 MIT-Professoren und 5 ehemalige MIT-Studenten mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden. Aber auch MIT-Veröffentlichungen in führenden Zeitschriften zeigen immer wieder den Rang einer Elite-Hochschule.

Welches sind nun beim MIT die Ursachen, die zu diesem Ruf führen? Es sei versucht, in der Folge einige der Voraussetzungen, die zu dieser erfolgreichen Entwicklung geführt haben, aufzuzeigen:

1. Ziele des MIT

Naturwissenschaft und Ingenieurwesen – der Wirkungsbereich des MIT – haben der Menschheit ermöglicht, die physikalische Welt zu verstehen und die Naturkräfte zu beherrschen, um überleben zu können.

Das Hauptziel des MIT (entnommen dem MIT-Publikations-Bulletin – General Catalogue) ist es, den Studierenden «gründliche Beherrschung der Grundprinzipien der Naturwissenschaft und/oder des Ingenieurwesens, die Vielseitigkeit der Einsicht und des Ausblicks der Natur- und der Sozial-Erscheinungen zu vermitteln, sie an das ununterbrochene Lernen zu gewöhnen und die Kraft zu vermitteln, die diesem ununterbrochenen und systematischen Lernen eigen ist. Diese Eigenschaft sichert am besten das kontinuierliche fachliche und persönliche Wachstum, so notwendig in der heutigen sich schnell verändernden Welt.»

Somit besteht das Hauptziel des MIT in der optimalen Gestaltung der Lehrmethode für die Studenten. Von allen Beteiligten, d.h. von den Studenten, von den Professoren und von der Verwaltung wird versucht, diese zu verwirklichen und laufend zu verbessern. Grundlage bildet die Vermittlung der Prinzipien der Naturwissenschaft (die sich vor allem auf Experiment und Mathematik stützen), das praktisch ununterbrochene Lernen (was mit Prüfungen laufend kontrolliert

* Prof. Dr.-Ing. B. Marincek, Maschinenlaboratorium der ETH, Sonneggstrasse 3, CH-8000 Zürich

wird) und das Forschen, mit dem Ziel, bei den Studierenden die eigene Triebfeder in der Richtung der Wahrheitssuche und der Erkenntnisfreude so zu wecken und zu entwickeln, dass sie zum charakteristischen Bestand der MIT-Absolventen in ihrem Leben wird.

Alles am MIT wird in den Dienst dieses Zieles gestellt (wie der Aufbau der Lehre und der Forschung, immer offene Gebäude und Laboratorien, bis in die Nacht hinein und an Samstagen und Sonntagen offene Bibliotheken usw., ununterbrochene Anstrengungen der Professoren, den Studierenden zu vermittelnde Kenntnisse im Sinne des Wesens der Naturwissenschaften – Experiment und Mathematik – zu vertiefen usw.).

2. Das MIT als Institution

Die MIT-Devise des Forschens und des permanenten Lernens wird mit Nachdruck erleichtert und gefördert durch den am MIT herrschenden Geist. Die Räumlichkeiten sind Tag und Nacht, inkl. Samstag und Sonntag, zugänglich, d.h. die Türen werden nie geschlossen (als Gegensatz zu europäischen Hochschulen). Aber die Türen sind nicht nur offen, es wird in vielen Räumen auch gearbeitet (spät abends und am Samstag und Sonntag herrscht in den Gebäudegängen Kommen und Gehen). Auch die Bibliotheken sind bis spät in die Nacht und an Samstagen und Sonntagen geöffnet (Öffnungszeiten inkl. Bücherbezug sind z.B. für die «Science-Library»: Montag bis Donnerstag 8–23, Freitag 8–21, Samstag 9–20 und Sonntag 13–23 Uhr). Um die Arbeiten nicht zu stören, werden alle Räume nur abends gereinigt (dass man für die Reinigung der Bureaus einen freien Tag bekommt, versteht man nicht). Diesen MIT-Geist spürt man in allen Räumlichkeiten, die bis in den Keller vollgepfropft sind mit Menschen. Man hat den Eindruck, dass die arbeitenden Leute einer auf dem andern sitzen. Bureaus und Laboratorien, in denen mehrere arbeiten, sind die Regel. In vielen Fällen sitzt ein Professor mit seiner Sekretärin in einem ungetrennten Raum. Viele Türen sind mit Glasscheiben versehen, d.h. durchsichtig und meist offen, d.h. man sieht in den Raum hinein, was auch für die Vorlesungsräume gilt, deren Türen während der Vorlesung oftmals offen sind. Das alles führt dazu, dass am MIT, im Vergleich zu europäischen Hochschulen, im Durchschnitt zeitlich viel mehr gearbeitet wird. Das MIT ist eine private Hochschule, d.h. sie muss ihre Mittel selbst aufbringen. Die Folgen sieht man überall. Gebäude sind denkbar zweckmässig und somit einfach gebaut, mit möglichst hoher Raumausnutzung in Bureaus und Laboratorien (die Raumausnutzung je Person ist um ein Mehrfaches grösser als z.B. beim ETH-Zentrum und besonders bei der ETH-Hönggerberg). Bureaus, in denen mehrere Personen arbeiten (z.B. bei Sekretärinnen) sind die Regel. Eine Aufteilung eines Grossraumes in Kleinräume kommt niemandem in den Sinn, und man kommt mit einem Minimum an nicht lehrendem Personal aus (Laboranten,

Sekretärinnen usw.). Eine Sekretärin steht vielen Beamten zur Verfügung, und dass fast jeder Verwaltungs-Beamte eine eigene Sekretärin hat, kennt man nicht. So hat z. B. ein Laboratorium, in dem bis zu 20 Studenten arbeiten, mit einem Professor (Leiter) und einer Sekretärin, nur zwei Assistenten und keinen Laboranten. Zur Mitbenützung steht eine dem Departement gehörende, durch nur einen Mechaniker geleitete mit Drehbänken, Bohrständen, Fräsmaschinen usw. vollgestopfte Werkstatt zur Verfügung, die vor allem den Studenten und Assistenten dient. Am MIT herrscht das Prinzip, dass alles allen zur Verfügung ist, d.h. die Materialien können z.B. im chemischen oder physikalischen Magazin bezogen werden.

Dieses System zwingt dazu, dass die Studenten aller Stufen unter der Beihilfe der wenigen Assistenten in der Regel ihre Forschungsapparaturen selbst bauen, diese in Betrieb setzen und dann die Versuche durchführen. Dies bedingt, dass die Apparaturen aus einfachen Teilen, die möglichst wenig mechanische Bearbeitung erfordern, zusammengebaut sind. Das alles hilft mit, dass man mit minimalen Kosten (für Vorrichtungen und Personal) im Laboratorium auskommt. Man vertritt die Auffassung, dass zur Forschung auch der Selbstbau der Apparaturen (wichtig auch für spätere Tätigkeit) gehört.

Sehr stark ausgebaut ist am MIT, auf der Stufe der Abteilungen, die Aufklärung, Beratung und Hilfe an Studenten in Fragen des Studiums (inkl. Stipendien). Die gleichen Stellen verfolgen auch die Lern-, Prüf- und Forschungs-Ergebnisse der Studenten, um sich einzuschalten, wenn es scheint, dass die Studenten in Schwierigkeiten kommen.

Das Studium an amerikanischen Hochschulen wird bekanntlich in Undergraduate-(Bachelor Degree-Studium, ca. 4 Jahre), Graduate-(Master Degree-Studium, etwa 1 Jahr) und Doktorat- (ca. 4 Jahre) Stufen eingeteilt.

Das MIT bilden fünf Schulen
(in Klammern Gesamtstudentenzahl 1978)

- School of Architecture (517)
- School of Engineering (4133)
- School of Humanities and Social Science (429)
- School of Management (537)
- School of Science (2001)

zusammen (mit 1214 weiteren) rund 8900 Studenten. Davon gehören ca. 4600 zu den Undergraduates und der Rest (4300) arbeitet am Master Degree und Doktorat. Im Jahre 1977 haben am MIT abgeschlossen: ca. 1000 mit dem Bachelor, ca. 1100 mit dem Master und ca. 400 mit dem Doctoral Degree. Diese Zahlen sind eine Folge der harten Studentenauslese beim Eintritt. Im Gegensatz zu anderen amerikanischen und europäischen technischen Hochschulen schliesst der Grossteil der Studenten die Ausbildung mit dem Master Degree und ein grosser Teil mit einer Dr.-Arbeit ab.

924 MIT-Professoren (aller Stufen) bilden den Haupt-

teil des rund 1600 Personen umfassenden Lehrkörpers. Dazu kommen noch Assistenten und andere Mitarbeiter (wie ca. 900 Laboranten, Mechaniker, etc.). Verwaltung und Bibliotheken beschäftigen ca. 800 Personen.

Die Ausgaben des MIT machten 1978 rund 320 Mill. \$ (ca. 530 Mill. sFr.) aus, davon für Lehre und Forschung 236 Mill. Diese Summen wurden vor allem durch Auftragsforschung (220 Mill.) und weiterhin durch Schulgeld (41 Mill.) und Schenkungen (29 Mill.) usw. gedeckt.

Entsprechende ETHZ-Zahlen sind z. Zt.: ca. 5500 Studenten, ca. 7000 Studenten und Doktoranden, ca. 260 Professoren, ca. 1350 Lehrkörper inkl. Professoren, Gesamtpersonal der ETH ca. 4400; Gesamtausgaben der ETH 330 Mill. SFr. pro Jahr.

Wie an den meisten USA-Hochschulen sind auch in den MIT-Gebäuden ausgedehnte Sportanlagen (Turnhallen, Schwimmbäder, Sauna, Plätze für Tennis, Basketball usw.) vorhanden (während die Strassen und Parkanlagen für Jogging – Geländelauf – in Betracht kommen). Diese werden von Studenten, Professoren und Personal sehr stark benützt, auch z. B. über Mittag, nicht zuletzt, um einen Ausgleich zur intensiven Arbeit zu erhalten.

3. MIT-Studenten

Meistens ist man geneigt anzunehmen, dass die Qualität einer Hochschule vor allem durch die Qualität bzw. den Ruf der Professoren (z. B. wieviele Nobelpreisträger) bestimmt wird. Beim MIT ist man dagegen überzeugt, dass vor allem die Studenten zur Qualität der Schule beitragen, d. h. der Geist des MIT wird vor allem beeinflusst von der Energie und dem Talent seiner Studenten, der Rang der Institution wird erhöht durch den Standard und die Erwartungen ihrer jungen Kollegen. Deshalb schenkt das MIT der Auslese, der finanziellen Hilfe (Stipendien), der Beratung, den Prüfungen und dem Lernfortschritt der Studenten volle Aufmerksamkeit.

Für die etwa 4 Jahre dauernde Ausbildung zum Grade eines Bachelor (Undergraduate Degree) melden sich jährlich 3000–4000 Studenten, und nur ca. 1000 davon (mit besten Qualifikationen) werden ausgewählt. Das Studium besteht aus dem Besuch der vorgeschriebenen Anzahl Vorlesungen, Erledigung der Übungen und Praktika, Ablegen der laufenden Vorlesungen, Übungen und Praktika umfassenden Prüfungen (z. B. dreimal je Semester). Diese Stufe wird mit einer grösseren Forschungsarbeit, die vielfach höherwertiger als Diplomarbeiten an analogen Schulen sind (und oft publiziert werden) abgeschlossen. Eine Abschlussprüfung besteht nicht.

Die Graduate Degrees bestehen zuerst aus der Master-Stufe und dann aus der Doktorarbeits-Stufe. Ca. 75 % der Bachelor-Absolventen (Titel z. B. B.Sc.) setzen ihr Studium fort (der Rest wandert zu anderen Hoch-

schulen ab, nur wenige gehen in die Praxis). Das Master-Degree-Studium selbst, das etwa 1 Jahr dauert, besteht aus dem Besuch der vorgeschriebenen Anzahl bestimmter Vorlesungen, Übungen und Praktika, der laufenden Prüfungen und vor allem aus einer umfangreichen, etwa 1 Jahr dauernden Forschungsarbeit, deren Niveau vielfach bereits dem einer Doktor-Arbeit entspricht (und meistens publiziert wird). Auch hier findet keine Abschlussprüfung statt. Titel M.Sc. oder M. Eng., z. B. Met. E. (für Metallurgical Engineer).

Die zeitliche Belastung des MIT-Studenten durch die Vorlesungen liegt – im Gegensatz zu Europa – bei nur 12–15 Std./Woche; das ist aber lediglich ein Teil des Aufwandes, denn mit den meisten Vorlesungen ist «Heimarbeit» verbunden (oft 2–3 Stunden je 1 Stunde Vorlesung, wobei darunter die Verarbeitung des Stoffes für die kommende Vorlesung, Lösung der gestellten Aufgaben usw. fällt). Somit liegt die effektive Belastung des MIT-Studenten bei 40–50 Std./Woche, wobei diese Belastung real ist, weil die Studenten laufend auf ihren Wissensstand und somit auf ihre Leistung durch fast kontinuierliche Prüfungen kontrolliert werden (im Gegensatz zur ETHZ, wo die Prüfungen in der Regel erst nach den Sommerferien erfolgen).

Die Doktorarbeit dauert etwa 4 Jahre; sie wird von $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ der Master Degree-Absolventen in Angriff genommen. Im ersten Jahr vertieft sich der Kandidat durch Besuch der Vorlesungen usw. (und Ablegen der dazugehörenden Prüfungen) in die Probleme seines Forschungsthemas und führt die ersten Versuche durch. Nach einem Jahr wird eine anspruchsvolle mündliche und schriftliche Prüfung abgelegt und das Projekt der Dissertation vorgestellt. Erst danach kann die Doktorarbeit in Angriff genommen werden. Nach dem Abschluss des experimentellen Teils und nach Vorlegen der Arbeit in schriftlicher Form (der Umfang liegt zwischen 150 bis 250 Seiten) wird die Arbeit öffentlich vorgetragen und diskutiert (was von den meisten Studienkollegen besucht wird). Anschliessend wird der Kandidat allein von einer Kommission (bestehend aus drei Professoren) geprüft. Der Titel ist Ph.D. oder Sc.D. (Doctor of Philosophy oder of Science). Der Inhalt der Doktorarbeiten – im Durchschnitt dem Standard anderer Schulen weit überlegen – wird in den meisten Fällen in führenden Zeitschriften veröffentlicht.

Ein nicht unwesentlicher Faktor für den permanenten Lernerfolg der MIT-Studenten ist das hohe Schulgeld, das mit Versicherung usw., zur Zeit 5000 \$/Jahr (gegen 8000 Fr.) beträgt. Den Möglichkeiten, Stipendien zu vergeben, wird von MIT-Seite grosses Interesse entgegengebracht und diese werden immer mehr ausgebaut. Andererseits zwingt dies die Studenten, die Zeit möglichst optimal auszunützen. Die niedrigen Lebenskosten (rund die Hälfte der schweizerischen) führen dazu, dass die Studenten insgesamt ca. 8000 \$/Jahr brauchen, was aber nur eine eher einfache Lebensführung gestattet.

Die amerikanischen Studenten zeichnen sich durch Einfachheit aus. Ihre typische Winterbekleidung besteht aus Turnschuhen, Jeans-Hosen, wattierter Jacke, gestrickter Mütze. Ein Nylongewebe-Rucksack ersetzt die Aktentasche. Auch im persönlichen Umgang sind sie im allgemeinen einfach, freundlich, wissensbegierig, arbeitsam und sehr hilfsbereit.

4. MIT-Professoren

Vor allem die Professoren werden in den Dienst des Hauptzieles des MIT – des permanenten Lernens und Forschens – gestellt und deshalb wird versucht, die Besten für das MIT zu gewinnen.

Die Wahl eines Kandidaten für eine zu besetzende Professoren-Stelle geht meistens so vor sich, dass für mehrere Jahre (5–6) vor der Besetzung fünf bis sechs Assistenzprofessoren angestellt werden (heute z. B. zu einem Gehalt von ca. 20000 \$/Jahr), die auf dem zu besetzenden Gebiet zu arbeiten haben. Sie wissen, dass unter ihnen nur einer – der Beste (der von mehreren dafür eingesetzten Gremien beurteilt und ausgewählt wird) – diese Stelle bekommt und versuchen sich – auch mit Mehrarbeit – in der Forschung und in der Lehre zu profilieren, originelle und hochstehende Arbeiten zu publizieren usw. Für die Nichtgewählten (d. h. Ausscheidenden) ist aber die am MIT verbrachte Zeit nicht verloren, weil sie meistens leicht an anderen Hochschulen in den USA eine Anstellung finden.

Nach dieser harten Auswahl sind aber die Anstrengungen nicht beendet, sondern werden sogar noch intensiviert. Die Professoren werden alle Semester durch ihre Studenten beurteilt, und die Ergebnisse werden abteilungsweise und zentral ausgewertet. Die MIT-Professoren sind weiterhin verpflichtet, durch Aufträge für Forschung den Laboratoriums- bzw. Lehrstuhl-Haushalt (d. h. inkl. eigenes Gehalt) selbst zu finanzieren (MIT ist eine private Hochschule!). Dies hat Vorteile (man muss Forschung betreiben, die Abnehmer findet, sich über die Wirtschaftlichkeit der Forschung Gedanken machen), aber auch Nachteile (viel Zeitverlust für die Auftragsforschungs-Administration – Aufträge abschliessen, Zwischenberichte schreiben –, mit interessanter Grundlagenforschung nicht zu beginnen, wenn die Finanzierung fehlt, bzw. sie erst durch andere Projekte zu ermöglichen usw.) mit sich bringt. In vielen europäischen Hochschulen ist dagegen das «Geschäftemachen mit der Forschung» nicht nur unerwünscht, sondern sogar verpönt. Damit die Forschung nicht zu teuer wird, arbeitet MIT fast ohne Laboranten (anders als in Europa üblich), was auch dazu führt, dass die hierzulande sehr verbreitete sogenannte «Laborantenforschung» praktisch ausgeschaltet wird, ein Vorteil, da dem Laboranten bei der Versuchsdurchführung viele evtl. entscheidende Beobachtungen entgehen können.

Das harte Arbeiten der MIT-Professoren bedingt aber auch für ihre Mitarbeiter (Assistenten und Doktoran-

den) hohe Anforderungen. So behauptete ein MIT-Professor, dass er einen Mitarbeiter nur dann annimmt, wenn er sich verpflichtet, täglich, inkl. Samstag, 10 Stunden zu arbeiten.

Das MIT-Professoren-Gehalt, ein bestgehetes Geheimnis, soll zur Zeit zwischen 30000 und 50000 \$/Jahr

Tabelle 1: Mechanical engineering, Leading Institutions – Rating of Undergraduate Program

Twenty-one institutions with scores in the 4.0–5.0 range, in rank order

INSTITUTION	RANK	SCORE
M.I.T.	1	4.96
Stanford	2	4.92
California, Berkeley	3	4.87
Michigan (Ann Arbor)	4	4.85
Brown	5 *	4.81
Minnesota	5 *	4.81
Illinois (Urbana)	7 *	4.75
Purdue	7 *	4.75
Cornell	9	4.67
Princeton	10	4.63
Carnegie-Mellon	11	4.60
Northwestern	12	4.55
Columbia	13 *	4.51
Wisconsin (Madison)	13 *	4.51
Case Western Reserve	15	4.42
Penn State	16	4.37
Rice	17	4.33
Pennsylvania	18	4.30
Rensselaer (N.Y.)	19	4.27
Ohio State	20	4.21
Iowa State (Ames)	21	4.14

Eleven institutions with scores in the 3.5–3.9 range, in alphabetical order

Buffalo (SUNY)
California, Davis
Colorado
Georgia Tech.
Iowa (Iowa City)
Kansas State
Maryland
Michigan State
Rochester
Texas (Austin)
Washington (Seattle)

Twelve institutions with scores in the 3.0–3.4 range, in alphabetical order

Delaware
Florida
Lehigh **
North Carolina State
Notre Dame
Oklahoma
Oklahoma State
Pittsburgh
Rutgers
Texas A & M
V.P.I.
Washington (St. Louis)

* Score and rank are shared with another institution

** Mechanical Engineering & Mechanics

liegen, was etwas mehr als der Hälfte entsprechenden Lohnklassen der ETH entspricht. Dadurch aber, dass in Boston die Lebenskosten (Nahrung, Wohnung, Kleidung, Transport, Telefon usw.) rund um die Hälfte billiger sind, gleicht sich der Unterschied aus. Dazu kommen noch Einkünfte aus der Konsulenten-Tätigkeit hinzu (dafür dürfen 50 Tage/Jahr aufgewendet werden).

Wenn man die überdurchschnittliche Aktivität (bis in die Nacht hinein, auch an Samstagen und Sonntagen) am MIT betrachtet, so ist man geneigt, solchen Zuständen Unmenschlichkeit zuzuschreiben. Das ist aber nicht richtig, weil diese Tätigkeit nicht nur frei gewählt, sondern sogar angestrebt und gesucht und mit Freude durchgeführt wird. Die MIT-Leute sind durch Suche nach Erkenntnis und durch Weiterbildungswillen gekennzeichnet, was sie als ihr Lebensziel betrachten. Das ist einer der Gründe, dass sie so geschätzt (und gesucht) sind, und ihre Erfolge (Veröffentlichungen usw.) bestätigen, dass das nicht zu unrecht geschieht.

5. Zusammenfassung

Der Grund des MIT-Erfolges liegt in der

- *Auswahl* der besten nach Erkenntnis hungernden und dadurch zum dauernden Lernen und Forschen bereiten Studenten, die durch harte Auswahlbedingungen erfolgt,
- *optimalen Ausbildung* dieser Studenten durch Lernen und Forschen, das laufend durch Prüfungen (auch bei Doktoranden) kontrolliert wird, um die Ausbildungszeit intensiv zu nutzen,
- *harten Auswahl* ihrer Professoren, um dadurch zu hervorragenden Lehrern und Forschern zu kommen, auch weil sie durch die Forschung die Mittel für ihre Laboratorien bereitstellen müssen, wodurch sie gezwungen sind, vor allem erfolgreich und praxisnah zu forschen (vor allem dann möglich, wenn man an die Spitze der Forschung gelangt),
- *harten, überdurchschnittlichen Arbeit* der MIT-Professoren, Assistenten und Studenten,
- *MIT-Atmosphäre* und im MIT-Geist, d. h. Leute mit dem Ziel der Wahrheitssuche und Neugier, für das spätere Leben auszubilden,
- *MIT-Umgebung* (Boston ist eine der schönsten Städte der USA) mit vielen Universitäten (wie Harvard) und Studenten (um 200000), und nicht zuletzt im
- *dauernden Bemühen* aller am MIT Tätigen (Studenten, Lehrer, Verwaltung), das dauernde Lernen und Forschen zu erleichtern und laufend zu verbessern.

6. Ist MIT-Konzept nachahmenswert?

Aus der obigen Beschreibung des MIT geht hervor, dass der Hauptgrund des MIT-Erfolges in dessen ausgezeichneten Studenten, die in harter Wahl ausgesucht werden, in der dauernden durch Prüfung kontrollierten wissenschaftlichen Ausbildung, d. h. in optimaler Kombination der Lehre und Forschung, liegt. Bei MIT-

Studenten handelt es sich um hochintelligente, nach Erkenntnis hungernde und somit fast lernbesessene junge Menschen, denen es ein Bedürfnis ist, am MIT möglichst viel zu lernen, wofür auch Abend, Samstag und Sonntag zu opfern ihnen eine Selbstverständlichkeit ist. Dieses dauernde Lernen charakterisiert auch die MIT-Absolventen. Alles übrige am MIT ist auf dieses Hauptziel gerichtet, wie z. B. die besten, auch hart arbeitenden Professoren, die Vorlesungen mit Heimarbeit-Anleitungen, Übungen, Seminaren, Praktika, Forschungstätigkeit und praktisch ununterbrochenes Prüfen (als Kontrolle) des Erreichten (mit Ausscheidung derjenigen, die nicht folgen können), aber auch die praktisch immer offene Hochschule, d. h. die Ermöglichung des dauernden Lernens und Forschens in Bibliotheken und Laboratorien.

Bei dieser Betrachtung stellt sich die Frage, ob es angebracht wäre, das MIT-Konzept als ganzes zu kopieren. Die Antwort ist einfach: Die Kopie wäre nur dann möglich, wenn gleiche Voraussetzungen erfüllt würden. Das müsste aber bedeuten, dass z. B. nur etwa 10 % der Studenten aufgenommen werden dürften (die bereit wären, ebenso hart zu arbeiten, und die überdurchschnittlich intelligent sind); dazu kommen nur die besten, hart arbeitenden Professoren, eine immer offene Hochschule, alle Tage bis in die Nacht offene Bibliotheken usw. Weil diese Bedingungen in Europa – auch aus politischen Gründen – nicht erfüllbar sind, ist eine Kopie des MIT nicht möglich.

Trotzdem ist es angebracht, sich mit dem MIT-Konzept an der Hochschule auseinanderzusetzen, um sich zu vergegenwärtigen, wo das Optimum liegt, und um zu prüfen, ob nicht Teile des MIT-Konzeptes übernommen werden könnten, wie

- das entscheidendste für die Hebung des Niveaus einer Hochschule ist, dass sich deren Verwaltung, Professoren und Studenten dauernd bemühen, den Bildungsstand der eintretenden Studenten (z. B. durch Nichtzulassung oder Ausscheidung Ungeeigneter) zu heben und den Studenten das Bedürfnis nach permanenter Erkenntnissuche (im Sinne Einsteins) beizubringen, um durch die kombinierte Lehre und Forschung, im Sinne des Wesens der Naturwissenschaften – Experiment kombiniert mit Mathematik – die Ausbildung zu vertiefen;

- Prüfungen schon während oder auf jeden Fall am Ende des Semesters ein Ausscheiden derjenigen bewirken, die nicht erfolgreich sind (ein System, das bei EPFL bereits verwirklicht ist). Damit soll das Lernen intensiviert werden (heute lernt an der ETH die Hauptmenge der Studierenden während der Vorlesungszeit kaum, und das richtige Lernen erfolgt somit nur etwa während 2 Monaten für die erste, etwa 2 bis 2 ½ Monaten für die zweite Vordiplom- und etwa 2 ½ Monaten für die Schlussdiplomprüfung, d. h. nur ca. 7 Monaten in 4 Jahren, was etwa $\frac{1}{7}$ oder ca. 15% der gesamten zur Verfügung stehenden Zeit entspricht);

- Aufwertung der Forschung durch längere (z.B. 1 Jahr) dauernde Diplomarbeit (heute dauert die Diplomarbeit z.B. bei der Abt. IV nur 12 Wochen – ohne Schreiben der Arbeit –, was für die Durchführung einer höherwertigen Forschungsarbeit kaum bzw. nicht ausreicht;
- Doktorarbeit mit vorgeschriebenem Besuch der Vorlesungen (inkl. Prüfungen);
- Apparaturen-Selbstbau (durch Studenten und Assistenten, evtl. durch Vermittlung der notwendigen praktischen Kenntnisse) und dadurch arbeiten mit weniger oder ohne Mechaniker und Laboranten, wodurch die Forschung stark verbilligt werden kann;
- Verlängerung des Studiums inkl. Diplomarbeit allgemein wenigstens auf 4 ½ Jahre, noch besser auf 5 Jahre durch Verlängerung der praktischen Diplomarbeit auf 1 Jahr (Das ETH-Chemiestudium dauert heute nur 4 Jahre), dann

- weil Wissenschaft sich auf Experimente und Mathematik stützt, soll den Praktika im Rahmen der Forschung (Durchführung der Experimente inkl. Erarbeitung der mathematischen Beziehungen) mehr Gewicht gegeben werden, wobei allerdings Mathematik vor allem vom Gesichtspunkte der Aufstellung der Gleichungen (um Experimente mathematisch zu erfassen, wie Aufstellung der mathematischen Modelle, und weniger das Lösen der Gleichungen, wie das heute weitgehend üblich ist) vermittelt werden soll, ein Anliegen, das schon mehrmals vorgebracht, aber bis jetzt noch nicht durchgeführt werden konnte;
- Förderung der Auftragsforschung durch die Hochschule (evtl. unter der finanziellen Beteiligung des Leiters);
- Semestrals Beurteilung der Professoren durch die Studenten und zentrale Auswertung dieser Ergebnisse.

China und die Universalität der Wissenschaften Ein wegweisender Schritt der IUPAC*

Professor Heinrich Zollinger, ETH Zürich
Präsident der IUPAC

Die *Internationale Union für reine und angewandte Chemie* (IUPAC) hat an ihrer *Generalversammlung in Davos* einen wesentlichen Beschluss im Interesse der Universalität der Wissenschaften getan. Es gelang, mit Vertretern der Volksrepublik China und solchen von Taiwan (Republik China) gleichlautende Abkommen zu treffen, die den chemischen Gesellschaften *beider* chinesischen Staaten die Mitgliedschaft in der IUPAC erlaubt. Damit sind erstmals in einem der 18 wissenschaftlichen Dachverbände, die im Internationalen Rat wissenschaftlicher Unionen (ICSU, International Council of Scientific Unions) zusammengeschlossen sind, die *beiden* chinesischen Staaten *gleichzeitig* vertreten – ein Schritt, zu dem bis jetzt stets einer oder beide dieser Staaten nicht bereit waren.

Der ICSU hat bereits an seiner Generalversammlung 1976 beschlossen, dass sich alle wissenschaftlichen Dachverbände zum Prinzip der Universalität der Wissenschaften bekennen und keine Gemeinschaften von Wissenschaftlern ausschliessen sollen, welche den betreffenden Wissenschaftszweig in einem *definierten geographischen Territorium* vertreten. Die IUPAC als grösste dieser internationalen Dachverbände (über 300 000 Mitglieder der angeschlossenen Gesellschaften) hat sich seit einiger Zeit um die Chinafrage bemüht, da bis jetzt nur Taiwan unter den 42 Mitgliedsländern vertreten war. In Vorbesprechungen des Präsidenten und des

Vizepräsidenten der IUPAC am IUPAC-Kongress in *Helsinki* (August 1979) konnte eine Lösung eingeleitet werden. Sie wurde an der Generalversammlung in Davos (2.–10. September 1979) an gemeinsamen Besprechungen von Vertretern beider chinesischen Staaten erfolgreich abgeschlossen.

Die Art des Vorgehens scheint mir von grundsätzlicher Bedeutung: In den Statuten der IUPAC ist vorgesehen, dass in Zweifelsfällen von Staaten der Präsident der IUPAC eine Präsidialverfügung erlassen kann, die Begriffe klärt. In diesem Sinne wurde für Staaten, in denen äussere Umstände es nicht allen Chemikern erlauben, in koordinierten internationalen Tätigkeiten mitzuwirken, der Begriff Land («country») so definiert, dass «country» einem bestimmten *geographischen*, aber nicht einem politischen Territorium entspricht. Die beiden chinesischen Delegationen ihrerseits machten die Konzession, dass ihr Land in der Liste der Mitgliedsländer nicht in ihrer offiziellen Weise, sondern einfach als «China» bezeichnet wird. Analog werden die beiden Organisationen, die die beiden Territorien vertreten, als «*The Chinese Chemical Society*» bzw. als «*The Chemical Society, located in Taipei China*» aufgeführt.

Die Verhandlungen in Davos waren von Anfang an durch gutes Einvernehmen zwischen den chinesischen Delegationen unter sich gekennzeichnet. Beide Gruppen zeigten sich sehr erfreut, dass dieser Schritt zu

* Erschienen in NZZ, No. 213 vom 14. 9. 79, S. 3.

einem konstruktiven Verhältnis zwischen Wissenschaftlern ihrer beiden Staaten gerade in der Schweiz stattfand. An den Verhandlungen nahmen seitens der IUPAC der Präsident, der Vizepräsident und der Generalsekretär, seitens der Volksrepublik China *Prof. Lu Jiayi*, Vizepräsident der chinesischen chemischen Gesellschaft, und *Prof. Hu Yadong*, Stellvertretender Generalsekretär dieser Gesellschaft, seitens Taiwans *Prof. Wang Chi-wu*, Sekretär für internationale Angelegenheiten der Academia Sinica (Taipeh), sowie *Dr. Paul L. C. Hao*, Vorstandsmitglied der chinesischen chemischen Gesellschaft in Taipeh teil. Die Vereinbarungen wurden in Davos von den genannten Personen unterzeichnet, und von der Generalversammlung der IUPAC

einstimmig und ohne Enthaltungen genehmigt. Sie treten sofort in Kraft.

Es darf erwähnt werden, dass analoge Verhandlungen Ende Juli in Toronto in der *Internationalen Union für Biochemie* (IUB) stattfanden. Sie führten zum gleichen Resultat. Gemäss den Statuten der IUB können aber Vereinbarungen dieser Art erst nach einer Karenzzeit von 4 Monaten, d.h. im November 1979, in Kraft treten. IUPAC und IUB sind eng koordiniert vorgegangen. Die IUPAC ist der IUB zu grossem Dank verpflichtet, weil die IUB die IUPAC stets über ihr Vorgehen orientiert hat. Beide Dachverbände hoffen, dass weitere ähnliche Vereinbarungen anderer Unionen mit China getroffen werden können.

Zum 150. Geburtstag von August von Kekulé

Den Aufbau der Teerfarben-Industrie und die Basis der modernen chemischen Industrie verdankt die Welt der Benzolformel. *Friedrich August Kekulé* von Stradonitz war der Entdecker, und er nannte sie eine «chemische Vision». Auf dem in die Wissenschaftsgeschichte eingegangenen «Benzolfest» von 1890 – anlässlich der 25 Jahre alten Formelfindung – rief er aus: «Lernen wir träumen, meine Herren, dann finden wir vielleicht die Wahrheit, aber hüten wir uns, unsere Träume zu veröffentlichen, ehe sie durch den wachen Verstand geprüft worden sind.»

Kekulé wurde am 7. September 1829 als Sohn des Grossherzoglich-Hessischen Oberkriegsrats *Ludwig Karl Emil Kekulé* in Darmstadt geboren. Es ist überliefert, dass bereits den Gymnasiasten ein aussergewöhnliches Vorstellungsvermögen und ein extrem gutes Gedächtnis auszeichneten: Einst sollte er in der Prima einen längeren Hausaufsatz schreiben. Er arbeitete das Thema in Gedanken gründlich durch, aber schrieb den Aufsatz nicht nieder. In der Schulstunde wurde nun ausgerechnet er aufgefordert, seinen Aufsatz vorzulesen – was er tat, ohne zu stocken, in schönen Sätzen ... vor leeren Blättern. Diese starke Vorstellungskraft sollte sich bis zu seiner «chemischen Vision» steigern, dem Traumerlebnis vor dem Kamin seiner Amtswohnung in Gent, wo er von 1858 bis 1867 den Lehrstuhl für Allgemeine Chemie innehatte. Auf dem 25. Jubiläum der Benzolformel in Berlin berichtete er darüber: «Während meines Aufenthaltes in Gent bewohnte ich elegante Junggesellenzimmer in der Hauptstrasse. Mein Arbeitszimmer aber lag nach einer engen Seitengasse und hatte während des Tages kein Licht. Für den Chemiker, der die Tagesstunden im Laboratorium verbringt, war dies kein Nachteil. Da sass ich und schrieb an meinem Lehrbuch; aber es ging nicht recht; mein Geist war bei anderen Dingen. Ich drehte den Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleinere Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichte ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt grössere Gebilde von mannigfacher Gestaltung, schlangenartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfasste den eigenen Schwanz, und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich; auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht, um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten.» Kekulé beschrieb sie wie folgt: «Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sind untereinander in völlig symmetrischer Weise verbunden, man kann also annehmen, sie bilden einen völlig symmetrischen Ring; die sechs Wasserstoffatome sind dann nicht nur in bezug auf den Kohlenstoff völlig symmetrisch bestellt, sondern sie nehmen auch im Atomsystem (Molecul) völlig analoge Plätze ein; sie sind also gleichwertig. Man könnte das Benzol durch ein Sechseck darstellen, dessen sechs Ecken durch Wasserstoffatome gebildet sind.»

Kekulé war ein Schüler von *Justus von Liebig* in Giessen (1848/52) und erwarb dort auch seinen Doktorgrad. Als Assistent ging er dann zu Dr. *Adolf von Planta* auf die Reichenau, wo er über die Alkylierung von Coniin und Nikotin arbeitete. Danach folgte er dem Vorschlag Liebig's, bei dessen früherem Schüler *Stenhouse*, Professor am Bartholomew Hospital in London, zu assistieren. Diese Arbeit brachte ihm zwar wenig Nutzen, dafür war ihm «das Glück beschieden, in regem Freundesverkehr mit *Williamson* mich mit der Denkweise seines philosophischen Geistes vertraut zu machen.» Zu dem gelehrten Freundeskreis gehörten auch *Olding*, *Frankland*, *Hofmann* sowie *Hugo Müller*, den Kekulé des öfters besuchte. «An einem schönen Sommertage fuhr ich wieder einmal mit dem letzten Omnibus durch die zu dieser Zeit öden Strassen, 'outside', auf dem Dach des Omnibus, wie immer. Ich versank in Träumereien. Da gaukelten vor meinen Augen die Atome. Ich hatte sie immer in Bewegung gesehen, jene kleinen Wesen, aber es war mir nie gelungen, die Art ihrer Bewegung zu erlauschen. Heute sah ich, wie vielfach zwei kleinere sich zu Pärchen zusammenfügten; wie grössere zwei kleinere festhielten, und wie sich Alles im wirbelnden Reigen drehte. Ich sah, wie grössere eine Reihe bildeten und nur an den Enden der Kette noch kleinere mitschleppten. Ich sah, was Altmeister *Kopp*, mein hochverehrter Lehrer und Freund, in seiner 'Molecularwelt' uns in so reizender Weise schildert; aber ich sah es lange vorher. Ich verbrachte einen Teil der Nacht, um wenigstens Skizzen jener Traumgebilde zu Papier zu bringen.» So beschrieb Kekulé sein erstes Traumerlebnis, die Erkenntnis der Strukturtheorie, den Teilnehmern des «Benzolfestes» von 1890.

Auch nach seiner «chemischen Vision» im Winter 1861/62 in Gent zögerte er noch lange, seine Formel zu veröffentlichen. Er tat dies erst am 27. Januar 1865 mit der Arbeit «Sur la constitution des Substances Aromatiques» im *Bulletin de la Société Chimique de France*, zwei Jahre, bevor er Professor und Direktor des Chemischen Instituts in Bonn wurde (bis 1896). Sein Schüler *Richard Anschütz* interpretierte sie: «Keine andere Abhandlung hat so grosses Aufsehen erregt, keine hat so unmittelbar die Entwicklung der organischen Chemie wissenschaftlich und technisch gefördert.» 1965 zum 100. Jubiläum schloss Prof. *Robert Wizinger-Aust* seinen Vortrag über Leben und Werk des Baumeisters der organischen Chemie mit den Worten: «Aus Kekulé's Erkenntnis der wahren Lage der Kohlenstoffatome im Benzol hat sich in Wissenschaft und Praxis die gesamte synthetische Chemie der cyclischen Verbindungen entwickelt. Die Problematik der vierten Bindung aber hat zu einer insbesondere in der Gegenwart fruchtbaren Vertiefung der theoretischen organischen Chemie geführt. Kekulé's Wachtraum am Kaminfeuer in Gent war eine Sternstunde der Wissenschaft.» *A. Déès de Sterio*

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Chronik

7. Internationales Farbensymposium *

Ein Rückblick auf die Diskussionsbeiträge

Das 7. Internationale Farbensymposium gehört der Vergangenheit an. Wir können rückblickend mit Genugtuung feststellen, dass die rund 300 Teilnehmer aus dem In- und Ausland durch die dargebotenen 7 Hauptvorträge und 28 Diskussionsvorträge in fachlicher Hinsicht voll auf ihre Rechnung kamen. Der Schweizerische Chemiker-Verband war als Organisator dieses Symposiums bei der abermaligen Wahl von Interlaken als Tagungsort sicher gut beraten. Die angeregten Diskussionen nach den Vorträgen wurden abends in den vielen kleinen Gaststätten fortgesetzt, wobei der internationale Charakter dieser Tagung durch die erstmalige Teilnahme einer grösseren Delegation aus der Volksrepublik China noch unterstrichen wurde.

Die Farbensymposien bilden Orte der Begegnung und des fachlichen Kontaktes zwischen Forschungs- und Entwicklungschemikern aus Industrie und Hochschulinstituten. Während die Hauptreferate einen willkommenen Überblick über aktuelle Problemkreise der Farbenchemie und ihrer Grenzgebiete bieten, wird der Teilnehmer durch Diskussionsvorträge mit dem derzeitigen Stand laufender, sehr oft noch nicht abgeschlossener, farbenchemischer Arbeiten konfrontiert. Diese Informationen sind auf diesem Wissensgebiet besonders wünschenswert, da die Resultate farbenchemischer Arbeiten aus Industrielaboratorien grösstenteils nur in Patentschriften niedergelegt werden.

Ewig junge Azochemie

Es überrascht kaum, dass sich nicht weniger als sieben Referenten auch an diesem Symposium mit klassischen Azostrukturen beschäftigten, denn die Azochemie ist auch heute noch voll ungelöster und faszinierender Probleme.

J. R. Penton und H. Zollinger (ETH Zürich) berichteten über Untersuchungen der Azokupplungsreaktion auf aromatische Amine. Die Auswertung der kinetischen Daten (kinetische Isotopeneffekte) bei der Reaktion von 4-Methoxy-benzol-diazonium-tetrafluoroborat mit 2,4,6-Trideutero-3-methyl-anilin und 2,4,6-Trideutero-N,N-dimethyl-anilin in hochgereinigtem Acetonitril führte die Autoren zu einem nichtklassischen Mechanismus der Kupplungsreaktion, wobei als Primärschritt die Bildung eines Komplexes zwischen dem Amin-N und dem Diazonium-Ionenpaar angenommen wird.

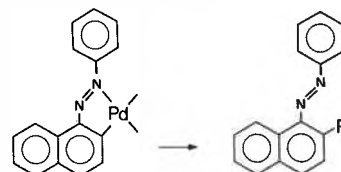
D. A. Rufer (ETH, Zürich) beschrieb eine Beschleunigung der Kupplungsreaktion durch Mizellarkatalyse. An ausgewählten Beispielen konnte bei Gegenwart von Mizellen des anionischen Tensids Na-laurylsulfat eine Beschleunigung um den Faktor 700 beobachtet werden.

Es ist möglich, dass sich solche Untersuchungen früher oder später auf die technischen Verfahren der Azofarbstoffherstellung auswirken werden.

Das gleiche gilt auch für die Arbeiten von E. Crivelli und P. Rys (ETH, Zürich) über die Produktverteilung mischungsmaskierter Azokupplungen. Modellreaktionen zeigten, dass die Geschwindigkeit der mikroskopischen Durchmischung der Reaktionslösung (Rührung) einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf das Produktverhältnis (Mono-/Disazoprodukt) hat.

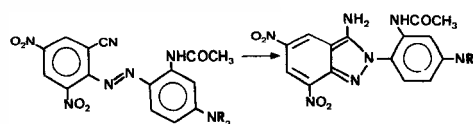
* 7. Internationales Farbensymposium, 24. bis 27. September 1979 in Interlaken, durchgeführt durch den Schweizerischen Chemiker-Verband unter dem Patronat der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Basler Farbenfabriken.

Einen originellen, aber vorläufig nur theoretisch interessanten Beitrag lieferten A. Klaus und P. Rys (ETH, Zürich) mit ihren Zyklopalladierungsreaktionen an Arylazonaphthalinen. Die Umsetzung von Phenylazonaphthalinderivaten mit Pd(II)-Salzen führt zu Pd(II)-Phenylazonaphthalin-Komplexen,



welche bei der Einwirkung von elektrophilen, nukleophilen oder radikalischen Reagenzien unter selektiver Aufspaltung der σ -C-Pd-Bindung in neuartige 2-substituierte Azoverbindungen übergehen.

Über eine überraschende Zyklisierungsreaktion mit o-Cyan-diarylazo-Verbindungen wurde von R. Price (ICI, Manchester) referiert. Die Edukte liefern bei der Einwirkung relativ starker organischer Basen (z. B. Triäthylamin) in Nitrobenzol mit hoher Ausbeute Aminoindazole.



J. Kelemen (Ciba-Geigy Basel) bot einen ganz wesentlichen Beitrag zu dem alten und immer wieder diskutierten Problem der Tautomerie in α -Phenylazo- β -naphthol- und α -Phenylazo- β -naphthylaminderivaten. Die unterschiedliche Lage des Azo-Hydrazone-Gleichgewichtes der beiden Verbindungsreihen wurde durch spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Modellrechnungen genau untersucht. Während die Naphthylaminderivate sowohl in Lösung, als auch auf den Substraten, ausnahmslos in der Azoform vorliegen, konnte für die Naphtholderivate eine starke Beteiligung der Hydrazoneform nachgewiesen werden.

Die chemische Industrie investiert heute grosse Summen zur Reduktion oder Verhinderung von Umweltbelastungen durch Chemieabfälle. Es ist erfreulich, dass sich auch Hochschulinstitute ernsthaft mit dieser Problematik beschäftigen. U. Meyer (ETH, Zürich) berichtete über die biologische Abbaubarkeit von Azokörpern und Stilbenen. Durch kontinuierliche Adaptationsversuche gelang der mikrobielle Abbau von Phenylazo-naphtholen auch unter aeroben Bedingungen. Weniger aussichtsreich erscheinen die vorläufigen Abbauprobeversuche mit Stilbenen (optische Aufheller).

Schwerpunkt Heterozyklen

Vergleicht man die Themen der Diskussionsvorträge dieses Symposiums mit denjenigen der früheren Tagungen, so fällt sofort ein eindeutiger Trend auf, welcher sich wie ein roter Faden durch das ganze Programm zieht: In die Farbenforschung werden in zunehmendem Masse bekannte und neuartige heterozyklische Systeme einbezogen. Das gilt besonders für jenen Teil der Forschung, welcher sich mit dem Aufbau neuartiger Dispersionsfarbstoffe und Pigmente beschäftigt.

E. Schinzel und N. Schoenberg (Farbwerke Hoechst, Frankfurt-Höchst) haben erstmals die sich bei der bekannten Synthese von

M. Matsuoka und *T. Kitao* (University of Osaka) beschrieben eine neuartige Alkylaminierungsreaktion in der Anthrachinonreihe, welche anstelle der bekannten Ullmann-Aminierung eingesetzt werden kann. Nach dem neuen Verfahren kann z.B. 1-Amino-anthrachinon durch Einwirkung von Alkylaminen bei Gegenwart von Kupfer- oder Kobalthalogeniden unter milden Bedingungen direkt in 1-Amino-4-alkylamino-anthrachinone übergeführt werden. *W.K. Baumann* (Sandoz, Basel) berichtete über die Synthese hydrolysebeständiger, brillanter Dispersionsfarbstoffe, welche sich von den durch Umsetzung des 1,2-Diamino-anthrachinons mit Ketonen erhältlichen Imidazolin ableiten.

A. Courtin (Sandoz, Basel) hat sich eingehend mit der Synthese aller theoretisch möglichen Toluidin- und Xylidin-sulfonsäuren auseinandergesetzt. Diese ausserordentlich umfangreiche Arbeit wurde mit dem Ziel durchgeführt, für das systematische Eindringen in die Konstitutions-Eigenschaftsbeziehungen von Farbstoffen eine lückenlose und vollständige Reihe dieser Verbindungen zur Verfügung zu haben.

W. Lüttke, *B. Liphardt*, *H. Gerhardt*, *U. Brackmann*, *S. Waldeck* und *R. Scheuer* (Universität Göttingen) berichteten über einen neuen Typ von Laserfarbstoffen, den bifluorophoren Farbstoffen mit dem Aufbau



wobei Donator und Akzeptor durch mesomer indifferente Zwischenglieder verknüpft sind. Diese Verbindungen zeigen eine merkliche Steigerung des Wirkungsgrades.

Auch das letzte Referat von *R. Raue* und *W. Brinkwerth* (Bayer, Leverkusen) war neuen Laserfarbstoffen gewidmet. Die Autoren beschrieben die Synthese und Wirkungsweise fluoreszierender Verbindungen der Stilben- und Bis-styryldiphenylreihe als Laserfarbstoffe.

W. Jenny

Centenaire de l'Ecole de Chimie de l'Université de Genève

C'est en 1877 que le Conseil d'Etat de Genève proposa au Grand Conseil la construction d'une école de chimie pour la somme de Fr. 967000.-. La création d'une école de chimie était devenue nécessaire par le manque de place dans les locaux mis à disposition de la chimie dans le sous-sol du bâtiment universitaire. Un autre élément cité par le Conseil d'Etat en faveur de cette construction était le rôle croissant de la chimie dans l'industrie et l'influence de la science pure sur les découvertes industrielles. Les choses allèrent très rapidement, et c'est le 22 octobre 1879 que l'Ecole de Chimie fut inaugurée.

Le Centenaire de cette inauguration fut commémoré par plusieurs manifestations qui eurent lieu entre le 24 septembre et le 5 octobre. Il y eut d'abord une exposition rétrospective dans le

hall de Sciences II où on pouvait voir des documents et photos retraçant les diverses étapes du développement de l'école et de la recherche chimique à Genève; des appareils divers, entre autres la balance utilisée par *de Marignac* pour la détermination des poids atomiques, des appareils de mesure, une colonne chromatographique, etc. A l'aide de panneaux les quatre départements de la Section de Chimie présentaient d'une manière schématique leurs domaines de recherche actuelle. Cette recherche fut expliquée plus en détail dans un diaporama, projeté à intervalles réguliers, qui donnait un aperçu des activités de recherche qui se font à l'Ecole de Chimie. Un autre diaporama essayait de démontrer aux non-initiés les multiples interventions de la chimie dans la vie quotidienne et la manière de procéder par les chimistes dans leur travail, en utilisant comme exemple la conservation de la viande. En même temps fut présenté un nouvel équipement graphique qui permet de projeter directement sur écran les résultats des calculs théoriques (géométries, interconversions de conformations, orbitales) de molécules complexes. Mais ce qui retint le plus l'attention des visiteurs qui, à l'occasion des «portes ouvertes» avaient aussi la possibilité de visiter les laboratoires, ce fut l'exposition de dessins faits par les élèves du Cycle d'orientation. Ces adolescents devaient montrer comment ils se représentaient la chimie. Les dessins, dont une partie était remarquable du point de vue de l'expression artistique, et les textes qui les accompagnaient exprimaient dans leur majorité les doutes et les questions que la jeunesse se pose à l'égard de la chimie et des retombées négatives de l'industrie chimique, alors que ses contributions bénéfiques ne furent pratiquement pas mentionnées. Matière à réflexion pour tous ceux qui s'intéressent à l'évolution de la chimie et de ses interactions avec la société.

Le 10e Congrès des chimistes théoriciens d'expression latine fut organisé du 25 au 27 septembre dans le cadre du centenaire. Ce congrès, organisé par le Dr *J. Weber*, réunissait une centaine de spécialistes provenant de 15 pays, principalement de France et de Suisse. Les sujets principaux des conférences plénières traitèrent un grand nombre d'aspects de la chimie théorique, à commencer par l'application des méthodes quantiques aux petites molécules, des aspects de la spectroscopie jusqu'à la théorie des polymères et leur structure.

Le 2 octobre fut inaugurée par les autorités cantonales la 5e étape du bâtiment de Sciences II, bâtiment principalement destiné à la chimie. Dans leurs allocutions respectives les Conseillers d'Etat *A. Chavanne*, président du département de l'instruction publique, et *J. Vernet*, président du département des travaux publics, retracèrent dans leurs grandes lignes l'histoire et la signification de cette construction.

Avec cette inauguration la reconstruction de l'Ecole de Chimie est achevée. L'ensemble des constructions comprend une surface nette de 15565 m², d'un coût total de Fr. 81811000.-. La Section de Chimie occupe actuellement 12117 m². La 5e étape



Fig. 1: L'Ecole de Chimie en 1879



Fig. 2: Sciences II en 1979

comprend des laboratoires propédeutiques pour les étudiants en sciences ou en médecine, des salles de cours (auditoires de 300, 150, 100 et de deux fois 50 places), un magasin, un atelier et une cafétéria de 160 places.

Dans les laboratoires, aussi bien que dans les auditoires, les architectes ont cherché à combiner les aspects fonctionnels et esthétiques en utilisant les géométries et les couleurs des installations techniques à des fins artistiques, ce qui donne à l'ensemble un aspect futuriste frappant.

Le point culminant des manifestations fut la Journée du Centenaire, qui se déroula le 5 octobre devant une nombreuse assistance. Des conférences scientifiques de très haut niveau furent présentées par les Professeurs *Edgar Heilbronner* de l'Université de Bâle, *R.J.P. Williams* de l'Université d'Oxford, et *Duilio Arigoni* de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich. Après une allocution de Monsieur *André Chavanne*, Conseiller d'Etat, le Professeur *Emile Cherbuliez* retraça les grandes lignes de l'histoire de la chimie à Genève à laquelle lui-même, âgé de 88 ans, contribua beaucoup et pendant longtemps. Il passa en revue les hommes les plus importants de la chimie genevoise depuis la nomination, en 1774, de *Tingry*. Il évoqua la création de l'Ecole de Chimie au boulevard des Philosophes et le développement de cette école qui fut marqué par les fortes personnalités de savants éminents. Le Professeur *Cherbuliez* sut mettre en évidence l'évolution parallèle de l'industrie chimique suisse et genevoise et l'interdépendance de la chimie universitaire et industrielle. Son témoignage émouvant fut l'événement marquant de cette journée. Il incombait au Professeur *Lacroix*, Vice-Recteur de l'Université, de conclure la partie officielle du Centenaire. Son exposé démontra les tendances de la chimie moderne vers d'autres branches telles que la physique et la biologie.

Ces manifestations furent l'occasion pour les anciens étudiants de se retrouver et de renouer des liens avec leur école. De plus, elles témoignent de l'esprit d'ouverture de l'Université vers la Cité.

P. Müller

PS. Une brochure illustrée relatant le passé et le présent de l'Ecole de Chimie genevoise a été éditée. Elle peut être obtenue auprès du secrétariat de la Section de Chimie, 30, quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4.



**Zum 60. Geburtstag von
Prof. Dr. Heinrich Zollinger**

Lieber Herr Zollinger,

am 29. November 1979 vollenden Sie Ihr 60. Lebensjahr. Wir, Ihre Schüler, Mitarbeiter und Kollegen entbieten Ihnen unsere herzlichsten Glückwünsche und danken Ihnen für alles, was Sie in fast 20jähriger Tätigkeit an der ETH für uns und für das öffentliche Ansehen der ETH geleistet haben.

Nachdem Sie die Volksschulen in Aarau und Zürich besuchten und das Maturitätszeugnis an der Kantonsschule von Zürich erwarben, studierten Sie in den Jahren 1939–1943 an der ETH Chemie. Dort promovierten Sie 1944 bei Prof. *H.E. Fierz-David*. Die anschliessende 15jährige (1945–1960) Tätigkeit in der Farbstoffabteilung der CIBA Aktiengesellschaft in Basel machte Sie

mit der chemischen Industrieforschung wohlvertraut. Während eines Studienaufenthaltes (1951/52) am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge (USA) bereiteten Sie sich auf eine neue verantwortungsvolle Aufgabe vor, nämlich auf die Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses. Diese Aufgabe bildete von nun an einen der Schwerpunkte Ihres weiteren beruflichen Wirkens. Seit 1952 lehrten Sie als Privatdozent an der Universität Basel, bis Sie 1960 als Assistenzprofessor für organisch-chemische Technologie an die ETH berufen und 1962 zum ausserordentlichen Professor für Farbstoff- und Textilchemie befördert wurden. Mit grossem Engagement haben Sie sich dann dafür eingesetzt, dass das Gebiet der Farbstoff- und Textilchemie an der ETH nicht nur eine stoffliche Behandlung erfährt, sondern dass es dem Studierenden von den Grundlagen der anorganischen, der organischen und der physikalischen Chemie her erschlossen wird. Der Erfolg dieser modern konzipierten Lehrtätigkeit manifestiert sich heute in der Tatsache, dass eine bemerkenswert grosse Zahl Ihrer ehemaligen Studenten, Doktoranden und wissenschaftlichen Mitarbeiter leitende Stellen in der Industrie innehat oder an namhaften Universitäten lehrt und forscht. Wir alle, die Sie kennen, wissen, mit welchem persönlichen Einsatz Sie immer wieder dafür eintreten, dass die Studenten durch eine solide Ausbildung auf ihr kommendes Berufsleben vorbereitet werden. Es ist daher nicht verwunderlich, dass die letzte grosse Reorganisation des Chemie-Studienplanes in Ihre Amtszeit als Vorstand der Abteilung für Chemie (1968–1970) fällt. Besondere Erwähnung verdient aber auch Ihr stetes Bemühen, der aromatischen Chemie wieder jenen wichtigen Platz im Rahmen der allgemeinen Chemie-Ausbildung zurückzugeben, welcher ihr nicht zuletzt aufgrund ihrer Bedeutung in der späteren Berufstätigkeit der Chemiker zukommen sollte. Auch in diesem Bemühen spiegelt sich Ihre Sorge für eine optimale zukunftsgerichtete Ausbildung der Chemiestudenten wieder.

Dass Ihnen aber nicht nur die Ausbildung der Chemiestudenten, sondern auch diejenige aller ETH-Studenten sehr am Herzen liegt, zeigt Ihre aktive Mitwirkung in zahlreichen ETH-internen Kommissionen für Studienfragen (1966–1972). Als es dann im Jahre 1973 darum ging, einen neuen Rektor für die ETH zu bestellen, war es für viele von uns klar, dass Sie für dieses verantwortungsvolle Amt die notwendige Sachkenntnis mitbrachten. Mit der ehrenvollen Wahl zum Rektor wurde Ihnen dann für zwei Amtsperioden (1973–1977) eine grosse und nicht immer leichte Aufgabe übertragen, galt es doch auch manche unpopuläre Entscheidung zu treffen. Trotz der grossen Arbeitsbelastung gelang es Ihnen, Ihre Forschungsarbeiten weiterzuführen.

Ihre wissenschaftliche Laufbahn begann mit Ihrer Dissertation über Vinylchlorid und seine Polymerisationsprodukte. Die darauffolgende Industrietätigkeit weckte dann Ihr Interesse an den Farbstoffen, insbesondere an den Azofarbstoffen. Ihre grundlegenden Arbeiten über die Kinetik und den Mechanismus der Azokupplung bildeten die Basis für Ihr Buch über die Chemie der Azofarbstoffe (1958), ein Buch, welches heute noch als «Azo-Bibel» in keinem Farbstofflabor fehlen darf. Ihr Interesse an Azo- und Diazoverbindungen hat bis in die jüngste Zeit nicht nachgelassen, wie Ihre neuesten Arbeiten über die Dediazonierung beweisen. Sie haben jedoch auch in anderen Gebieten der Chemie wertvolle und grundlegende Forschungsarbeiten geleistet. Besonders hervorzuheben sind Ihre Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Reaktivfarbstoffe sowie Ihre Beiträge über den Reaktionsmechanismus elektrophiler und nukleophiler aromatischer Substitutionen. Ihre Studien über den Chemismus der Reaktionen von Baumwollcellulose mit geeigneten chemischen Verbindungen, wie z.B. mit Reaktivfarbstoffen oder Formaldehyd, haben nicht nur wertvolle neue Erkenntnisse auf den Gebieten der Färbemechanismen und der Textilhochveredlung gebracht, sondern auch neue Massstäbe für die wissenschaftliche Erforschung textilchemischer Vorgänge gesetzt. Welches Gewicht Sie der interdisziplinären Horizonterweiterung beimessen, zeigt ein laufendes Forschungsprojekt, in welchem Sie versuchen abzuklären, ob zwischen technischer Farbmeterik, Photochemie

und Neurophysiologie des Farbensehens des Menschen einerseits und der Anthropologie und Linguistik der Farbpfindung andererseits Zusammenhänge erkennbar sind. Vielen ehemaligen Doktoranden und Mitarbeitern bleiben aber auch die legendären Hochgebirgsseminare unvergesslich, in denen nicht nur über laufende Forschungsprojekte in entspannter Atmosphäre nachgedacht, sondern auch über ausserdisziplinäre Fachgebiete referiert und diskutiert wird.

Es liegt auf der Hand, dass ein so weit gefächertes intensives Schaffen, welches in über 200 Publikationen dokumentiert ist, Ihnen viele nationale und internationale Ehrungen einbrachte. Erwähnt seien die Verleihung des *Werner-*, des *Ruzicka-*, des *Levinstein-* und des *Conrad-Preises*, die Ernennung zum *George Douglas Lecturer* und *Hutchinson Distinguished Lecturer*, sowie die Ehrendoktorwürde der Universität Stuttgart. Aber auch die kürzlich erfolgte Wahl zum Präsidenten des Stiftungsrates des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und zum Präsidenten der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) ist Ausdruck nationaler und internationaler Anerkennung für Ihre Tätigkeit als Forscher, Lehrer und Organisator.

Wir alle wünschen Ihnen, lieber Herr Zollinger, weiterhin Freude und Anerkennung bei Ihrer weiteren Tätigkeit. *Paul Rys*

Ehrungen – Ernennungen

Nobelpreisträger 1979

Chemie

Der Nobelpreis für Chemie wurde zu gleichen Teilen dem Deutschen *Georg Wittig* und dem Amerikaner *Herbert C. Brown* zugesprochen.

Georg Wittig, heute 82jährig, emeritierter Ordinarius und ehemaliger Direktor des organisch-chemischen Universitätsinstitutes in Heidelberg, erhielt den Preis vor allem für seine Arbeiten über organische Phosphorverbindungen und ihre Verwendung in der Synthese. Besonders bekannt wurde die Verwendung von Phosphoniumyliden zum Aufbau von Alkanen. Das Lebenswerk von *Georg Wittig* ist sehr umfangreich. Einen grossen Teil davon machen seine Untersuchungen über metallorganische Verbindungen aus. Viele seiner Entdeckungen, wie die Wittig-Umlagerung von Äthern und die Wittig-Reaktion zur Einführung von Doppelbindungen, sind heute allgemeiner Vorlesungsstoff. Die späte Ehrung kommt einem zum Glück heute noch sehr rüstigen Forscher zu.

Herbert C. Brown (67), Professor an der Purdue-Universität von West Lafayette in Indiana, USA, wurde für seine Arbeiten über organische Borverbindungen geehrt. H.C. Browns Lebenswerk umfasst vor allem die Synthese einer neuen Gruppe von Verbindungen, der organischen Borane. Diese gehören heute zu den vielseitigsten Reagenzien in der organischen Chemie. Sie können vor allem für Reduktionen sowie für Umlagerungen und Additionen zum Aufbau grösserer Moleküle verwendet werden und haben dem Synthetiker viele neue Möglichkeiten eröffnet.

Physik

Der Nobelpreis für Physik wurde zu gleichen Teilen drei theoretischen Physikern zugesprochen, den zwei Amerikanern *Sheldon L. Glashow* (47) und *Steven Weinberg* (46), beide Professoren an der Harvard Universität in Cambridge, Massachusetts, USA, sowie dem Pakistaner *Abdus Salam* (53), Professor am Imperial College für Wissenschaft und Technik in London und Leiter des internationalen Institutes für theoretische Physik in Triest. Die Preisverteilung an die drei Forscher erfolgte für ihre Theorie der Vereinheitlichung der schwachen nuklearen und der elektromagnetischen Wechselwirkungen.

Marcel-Benoist-Preis

Die Verwaltungskommission der Marcel-Benoist-Stiftung unter dem Vorsitz des schweizerischen Bundespräsidenten Hans Hürli-

mann hat den Preis für 1978 Prof. *Niels K. Jerne*, Direktor des Basler Immunologischen Instituts, zugesprochen. Prof. Jerne (68) ist gebürtiger Däne. Die Ehrung erfolgte für Jernes grundlegend neue Konzepte und experimentelle Arbeiten auf dem Gebiet der Immunologie, die neue Perspektiven für das bessere Verstehen und letztlich die Therapie von Defekten der Immunabwehr des Körpers eröffnet. Solche Defekte können die Ursachen wichtiger Leiden sein, wie der Autoimmun-Krankheiten, z.B. des Nervensystems und der Muskulatur, sowie wahrscheinlich auch bösartiger Tumoren.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 20. Dezember 1979: Prof. Sir *Derek Barton* (Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette), New Selective Oxidants (um 16.45 Uhr in F. Hoffmann-La Roche + Co. AG, Grenzacherstr. 124, Basel).

Biozentrumskolloquium Basel. 3. Dezember 1979: Dr. *N. Le Douarin* (Institut d'Embryologie du C.N.R.S., Nogent-sur-Marne), In vivo studies on the development of the peripheral nervous system. – 10. Dezember 1979: Dr. *Alfred Tissières* (Département de Biologie Moléculaire, Université de Genève), Genes activated by heat shock in *Drosophila melanogaster* (jeweils um 16.00 Uhr, Raum 102, Klingelbergstrasse 70).

Berner Chemische Gesellschaft. 21. November 1979: Prof. Dr. *Th. Severin* (Institut für Lebensmittelchemie der Universität München, Sophienstr. 10, 8000 München 2), Warum ist das Brot braun? Wesen und Bedeutung der Maillardreaktion. – 12. Dezember 1979: Prof. Dr. *H. Wänke* (Max-Planck-Institut für Chemie, Abt. Kosmochemie, Saarstr. 23, 6500 Mainz), Über die chemische Zusammensetzung von Erde und Mond (jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal für anorganische Chemie, EG, Freiestrasse 3, 3012 Bern).

Chemische Gesellschaft Fribourg. 20. November 1979: Prof. Dr. *F. Ciardelli* (Istituto Chimica Organica Industriale, Università di Pisa), Chiral Synthetic Macromolecules and Models for Biopolymers. – 4. Dezember 1979: Prof. Dr. *J.H. Ammeter* (Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich), Elektronische Umlagerungen in bahntarteten Metallkomplexen (jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Freiburg).

Chemische Gesellschaft Zürich. 28. November 1979: Prof. Dr. *N.W. Lipscomb* (Harvard University, Cambridge, Mass./USA), How do Enzymes work. – 5. Dezember 1979: Prof. Dr. *G. Lagaly* (Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstrasse 40–60, D-2300 Kiel), Anorganische Schichtverbindungen – Phänomene bei der Umsetzung mit organischen Stoffen. – 12. Dezember 1979: Prof. Dr. *M.H. Zenk* (Ruhr-Universität, Lehrstuhl für Pflanzenphysiologie, Universitätstrasse 150, D-4630 Bochum-Querenburg), Zur Biosynthese monoterpenoider Alkaloide (jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D2 des Chemiealtbaus der ETH Z, Universitätstr. 6, 8092 Zürich).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles. 28. November 1979: Prof. Dr. *Gerd N. La Mar* (University of California, Davis), The Utility of NMR-Studies of Metallo-Proteins. – 12. Dezember 1979: Prof. Dr. *Jacques Metzger* (Directeur de l'Institut Pétrochimique et de Synthèse Organique Industrielle, Université d'Aix-Marseille), Sources Futures de Matières Premières Organiques (jeweils um 17.30 Uhr, Auditoire B7, Ecole Polytechnique de Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 29. November 1979: Dipl.-Chem. *G. Crawack* (E. Merck, Darmstadt), Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Farbentwicklung. – 6. Dezember 1979: Prof. Dr. *O. Kübler* (ETHZ), Erfahrungen am Optical Science Centre, Tucson, Arizona (Ergebnisse einer Studienreise). – 20. Dezember 1979: Prof. Dr. habil. *P. Süptitz* (Technische

Universität Dresden), Photoinduzierte Eigenschaftsänderungen in Aufdampfschichten von amorphen Halbleitern und ihre Anwendungsmöglichkeiten. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26).

Kolloquium für Materialwissenschaften

(Wintersemester 1979/1980)

Departement für Materialwissenschaften der ETH Zürich

in Verbindung mit dem

Schweizerischen Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT)

Vortragsort: ETH Zentrum, Grossauditorium D28
des Maschinenlaboratoriums,
Sonneggstrasse 3/Tannenstrasse, 8092 Zürich 6

Wochentage: Jeweils Mittwoch nachmittag

Zeit: 16.15–18.00 Uhr (sofern nicht anders angegeben)

Für die einzelnen Veranstaltungen werden separate Einladungen versandt. Interessenten, die diese Einladungen ebenfalls wünschen, sind gebeten, dies dem Sekretariat des SVMT c/o EMPA, Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf, Tel. 01 8234290 oder 01 8234191 mitzuteilen. Eintritt frei.

Buchbesprechungen

Hückel Theory for Organic Chemists

By C. A. Coulson, B. O'Leary and R. B. Mallion. IX + 182 pages. Academic Press. London/New York/San Francisco. Price Bound £ 9.50.

Das vorliegende Buch ist, wie die beiden Koautoren B. O'Leary und R. B. Mallion in der Einleitung festhalten, dem Andenken Prof. C. A. Coulsons gewidmet und ein Teil der Einkünfte fliesst dem Oxford University Coulson Memorial Fund zu, der nach seinem Tod 1974 gegründet wurde. Die neun Kapitel stützen sich auf die Bandaufnahmen und Notizen, die während eines Kurses gemacht wurden, den Coulson 1971 hielt. All jene, denen das Glück zuteil geworden ist, Vorlesungen oder Vorträge Coulsons beizuwohnen, werden in der grossenteils wortgetreuen Niederschrift jene ganz spezielle Atmosphäre und die sehr charakteristische didaktische Geschicklichkeit wiederfinden, die das Besondere dieser Veranstaltungen ausmachte und durch die eine ganze Generation von theoretischen Chemikern richtungsweisend beeinflusst worden ist.

Es ist offensichtlich, dass ein solches Werk nicht nach den gleichen Kriterien beurteilt werden darf, wie irgend ein anderes, x-beliebiges Buch, welches theoretische Aspekte der organischen Chemie zum Gegenstand hat. Deshalb seien nur folgende Bemerkungen angefügt.

In Retrospektive (und ich bin mir bewusst, dass es leichter ist, post festum Ratschläge zu geben) wäre es vermutlich besser gewesen, nicht den Versuch zu unternehmen, ein Buch zu schreiben, welches sowohl dem an der Geschichte der theoretischen Chemie interessierten Leser einen Eindruck von Coulson als Lehrer vermittelt, als auch eine noch heute gültige Einführung für Anfänger darstellen soll. Hätte man sich auf den ersten Teil konzentriert (unter entsprechender Abänderung des Buchtitels), den Text durch Faksimile-Abbildungen der Originalnotizen und durch Photographien angereichert und dokumentiert, so wäre zweifelsohne ein Band entstanden, den kein, auch nur entfernt am Thema interessierter Chemiker in seiner Bibliothek missen wollte. Als das, was der jetzige Titel verspricht, ist das Buch nicht mehr aktuell

E. Heilbronner

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe-Eisen-Organische Verbindungen.

Teil B4: Einkernige Verbindungen 4. Redakteure: M. Drössmar + A. Slawisch, 45 Fig., XIV + 380 Seiten. Springer-Verlag,

Heidelberg/Berlin/New York 1978. Preis gebunden DM 783,-. Teil B5: Einkernige Verbindungen 5. Formel- und Ligandenregister für Teil B4 und 5. Redakteur: A. Slawisch. 17 Fig. X + 234 Seiten, Springer-Verlag, Heidelberg/Berlin/New York 1978. Preis gebunden DM 501,-.

Mit den beiden vorliegenden Bänden B4 und B5 wird die Behandlung einkerniger Eisen-Organischer Verbindungen fortgesetzt. Das Ferrocen wird gesondert in der A-Reihe behandelt, während die mehrkernigen Komplexe in der C-Reihe diskutiert werden. Im Band B4 werden in einem ersten Abschnitt Isonitril- und Carbenkomplexe behandelt. Der zweite Abschnitt beschreibt Verbindungen mit über zwei C-Atome gebundenen Liganden. Die Diskussion wird im Band B5 fortgesetzt mit dem Abschnitt «Verbindungen mit über drei C-Atome gebundenen Liganden». Anschliessend folgen ein Summenformelregister und ein Liganden-Formelregister der in den Bänden 4 und 5 beschriebenen Verbindungen. Für beide Bände wurde die Literatur bis Ende 1977, in einigen Fällen bis Mitte 1978, berücksichtigt. Die Tatsache, dass mehr als die Hälfte der zahlreichen Literaturzitate aus den siebziger Jahren stammen, unterstreicht die Aktualität des Gebiets und die Notwendigkeit der vorliegenden Gmelin-Bände.

H. Güdel

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sn – organische Verbindungen. Teil 6: Diorganozinnchloride. Organozinnchloride. Redakteur: Hubert Bitterer. 1979, 2 Fig. XX, 314 Seiten. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 714,-.

Die Behandlung der Zinn-organischen Verbindungen wird offenbar am Gmelin Institut zweigleisig verfolgt. Im Rahmen des «Hauptwerks» war der Band «Zinn-organische Verbindungen Teil 5» dieser Verbindungsklasse gewidmet, während die Bände 26, 29, 30 und 35 des «Ergänzungswerks» ebenfalls die Überschrift «Sn-organische Verbindungen» tragen. Für den Gmelin-Benutzer ergibt sich daraus die Notwendigkeit, sich zunächst in einem Vorwort mit der Organisation der Zinn-organischen Chemie, wie sie am Gmelin-Institut vorgenommen wurde, vertraut zu machen. Im vorliegenden Band «Zinn-organische Verbindungen Teil 6» des Gmelin Hauptwerks wird die im Teil 5 begonnene Behandlung der Organozinnhalogenide fortgeführt. Dieser Band beschreibt Verbindungen vom Typ R_2SnCl_2 , $RR'SnCl_2$, $RSnCl_3$, R_2SnXCl , $RSnXCl_2$ und $RSnX_2Cl$. Bücher, Review-Artikel und Monographien wurden nicht aufgenommen. Soweit solche Arbeiten die Organozinnhalogenide betreffen, wurden sie im Teil 5 aufgeführt. Der Band enthält zwei Figuren. Die Literatur ist bis Ende 1976 ausgewertet.

H. Güdel

75 Years of Chromatography – A Historical Dialogue

Ed. by L. S. Ettre and A. Zlatkis. Journal of Chromatography Library, vol 17, Elsevier Scientific Company, Amsterdam/New York, 1979, XIV + 502 p. US\$ 49.75.

Am 21. März 1903 sprach der russische Botaniker M. S. Tswett vor der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Warschau «Über eine neue Kategorie von Adsorptionsercheinungen und ihre Anwendung in der biochemischen Analyse» und wurde damit zum Begründer der Chromatographie. Aus Anlass des 75-jährigen Jubiläums dieses – nachträglich gesehen – denkwürdigen Ereignisses wurde das vorliegende Buch geschaffen.

In ihm kommen rund fünfzig Wissenschaftler, darunter fünf Nobelpreisträger, zu Wort, welche an der Entwicklung der chromatographischen Methoden massgeblich beteiligt waren. Diesen oft sehr persönlich gefärbten Beiträgen ist jeweils eine kurze, von den Herausgebern verfasste Biographie des Autors vorangestellt. Das Buch gibt einen faszinierenden Überblick über die rapide und manchmal turbulente Entwicklung eines der wichtigsten Gebiete der heutigen analytischen Chemie und kann jedem an Chromatographie Interessierten sehr empfohlen werden.

H. Arm

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatechnik

Die IG präsentiert ein neues mikro-prozessorgesteuertes HPLC-System

Micromeritics stellte kürzlich ein neues ternäres HPLC-System vor – das neue integrierte HPLC-System 7500. Es handelt sich dabei um die zweite, weiterentwickelte HPLC-Gerätegeneration von Micromeritics, welche aufgrund der Präzision, der Benutzerfreundlichkeit und des interessanten Preises in den USA zu den Spitzengeräten gehört.

Das System ist in zwei Versionen lieferbar: Als Einzelkomponenten oder als Kompaktmodell, dessen Zusammensetzung sich beliebig auswählen lässt. Vom einfachen Modell für isokratischen Betrieb lässt es sich problemlos zum automatischen Gradienten-System ausbauen.



Kernstück des total automatisierbaren Systems ist das *mikro-prozessorgesteuerte Kontroll-Modul 740*. Bei Beginn der Analyse werden über ein Tastenfeld sämtliche Analysenparameter wie Durchflussrate, Druckgrenzen, Lösungsmittelzusammensetzung, Gradient und Kolonnentemperatur eingegeben. Eine alphanumerische Anzeige informiert den Benutzer über den jeweiligen Zustand. Ein eingebauter Printer/Plotter liefert einen totalen Analysenreport mit Ausdruck der Gradienten/Lösungsmittel-Konditionen, Flussrate, Druck, Temperatur und Betriebszustand. Ein zusätzlicher Data reduction Print liefert Informationen über Retentionszeit, Peakfläche und Peakhöhe, Konzentration in Prozenten sowie Muster und Einspritznummer.

Komplette Automation des Systems für unbeaufsichtigte Analysen erreicht man durch Kombination mit dem *Auto-Injektor 725/726*, der total 192 Einspritzungen von maximal 64 Mustern ausführen kann.

Bei der *Pumpe Modell 750* handelt es sich um eine Kurzhubkolbenpumpe, die dank einem patentierten System (elektronisches Flow-Multiplexing) einen pulsationsfreien Eluentenstrom im Bereich von 0–20 ml bei

max. 6000 PSI mit einer Strömungspräzision von besser als $\pm 0,5\%$ liefert.

Das System 7500 enthält ebenso einen neuen ternären Lösungsmittel-Mischer (Niederdruckgradient), eine präzise heizbare Kolonneneinheit, einen Universal-Injektor sowie verschiedene Detektoren wie z. B. einen variablen Wellenlängen-Detektor oder einen Brechungsindexdetektor.

Leserdienst 31

Farbstofflaser

Unser Farbstofflaser ist eine kontinuierlich abstimmbare Lichtquelle hoher Intensität im Bereich von 360 nm bis 1000 nm mit geringster spektraler Breite (0,015 nm), die für hochauflösende Spektroskopie in Forschung und Analyse geeignet ist.

Die Lichtpulse (Pulsdauer 5 nsec, Pulszahl bis 100/sec) werden durch Pumpen mit einem Stickstofflaser erzeugt. Die optimalen Leistungen des Farbstofflasers bezüglich Ausbeute und Divergenz des Lichtbündels werden dabei durch eine Kombination von Oszillator und Verstärker erreicht.



Durch den Pulsbetrieb können kinetische Untersuchungen gemacht werden. Es kann ferner ein Signal-Rausch-Verhältnis erreicht werden, das verglichen mit einem kontinuierlich arbeitenden Laser gleicher mittlerer Leistung um einen Faktor 100 höher liegt. Durch Hinzufügen eines Fabry-Perot-Interferometers wird die Bandbreite auf 0,001 nm verringert. Mit einem Frequenzverdoppelungskristall lässt sich auch der UV-Bereich von 217 bis 360 nm kontinuierlich überstreichen.

Leserdienst 32

Neue Komponenten zur Konditionierung und Aufbereitung von Messströmen

Präzisionsdruckregelstationen werden zur Konditionierung von Probenströme eingesetzt. Eingangsdrücke von bis zu 250 bar können bis auf 0,05 bar reduziert werden. Die Umgebungstemperatur kann bis zu 260°C betragen. Kegel und Kegelsitz schließen absolut leckfrei ab. Zur Konditionierung von giftigen oder explosiven Proben wird der Regler mit einem «Kollektor»-Anschluss ausgestattet, der bei Mediumdurchbruch die Probe sicher ableitet. Weitere Komponenten sind Verdampfer, Rückdruckregler, Filter und Nebenstromfilter, Schnellwechselfilter, «Snuzzle»-Filter sowie andere Komponenten zur Anfertigung von kompletten Probenaufbereitungs- oder Verteilersysteme. Die Komponenten werden aus rostfreiem Stahl, Monel oder Hastelloy B gefertigt. Andere Materialien können auf Wunsch verwendet werden. Anschlussfertige Systeme für Analysengeräte werden den unterschiedlichen Problemen angepasst und ausgelegt. Representative Proben durch stabilisierte Probenführung bei erhöhter Sicherheit gewährleisten zuverlässige Messwerte.

Leserdienst 33

Computer-Zubehör zum Perkin-Elmer UV-VIS-NIR-Spektrophotometer 340

Ein neues Computer-Zubehör zum UV-VIS-NIR-Spektrophotometer 340 mit Doppelmonochromator erweitert dessen Anwendungsbereich und bringt neue Möglichkeiten der Messdatendarstellung und Weiterverarbeitung. Das Zubehör wird mit Kabeln an das Spektrophotometer 340 angeschlossen und übernimmt die Daten des Grundgerätes, führt weitere Berechnungen aus, speichert Daten und gibt diese entweder über den im Zubehör eingebauten 20stelligen Digitaldrucker oder über den im Spektrophotometer eingebauten XY-Schreiber aus.

Die wichtigsten Umrechnungsfunktionen des Computer-Zubehörs zum Spektrophotometer 340 sind: Aufzeichnung des Spektrums linear in Wellenzahl (cm^{-1}), Energie (eV) oder Frequenz (Hz). Ordinatatendarstellung in $\log \epsilon$ (Logarithmus der molaren Absorption). Derivativ-Spektroskopie mit 1., 2., 3. oder 4. Ableitung des Spektrums. Weitere Funktionen des Computer-Zubehörs sind das zyklische Regi-

strieren in wählbaren Zeitabständen, die Wellenlängenmarkierung, eine Strich-Linien-Darstellung des Spektrums in 4 verschiedenen Typen, das durchgehende Registrieren über den NIR-VIS-UV-Bereich. Ein zusätzlicher Basislinienspeicher gibt die Möglichkeit, bei Differenzspektren unabhängig von der im Grundgerät gespeicherten 1. Basislinie zu arbeiten. Die meisten dieser Funktionen sind kombinierbar, z.B. ein Spektrum linear in Wellenzahl, Ordinate $\log \epsilon$, 10mal in 5minütigen Abständen registriert.

Die Bedienung des Computer-Zubehörs erfolgt über eine numerische Tastatur und erfordert keinerlei Vorkenntnisse. Betriebszustände und Messdaten werden auf einer 8stelligen Digitalanzeige angezeigt und können auch auf dem eingebauten Drucker ausgedruckt werden.

Über eine RS 232 C-kompatible Datenschnittstelle können sowohl Funktionsbefehle und Parameter für das Photometer und das Computer-Zubehör von einer übergeordneten Datenverarbeitung eingegeben werden als auch Messdaten und Gerätezustände weiter übermittelt werden.

Leserdienst 34

Low Cost Computer System für Technik und Wissenschaft

Der Instrumatic «IDEAS»:

ein komfortables uC-System der Instrumatic-Klasse.

Der IDEAS ist ein preislich sehr attraktives, mit vielseitigen analogen und digitalen Ein- und Ausgängen sowie weiteren Optionen bestückbares Microcomputer-System, der in ASSEMBLER, BASIC, FORTRAN, APL und PASCAL programmierbar ist und speziell auf die Bedürfnisse von technischen und wissenschaftlichen Anwendungen zugeschnitten ist. Er ist als schlüsselfertiges System sowie auch in OEM-Version erhältlich.



Das Grundgerät wird von einer Z-80A Zentraleinheit gesteuert und beinhaltet 48K RAM, zwei Mini-Floppy-Speicher zu je 315K (erweiterbar auf 4 Mini-Floppy und/oder 45 Hard Disk), zwei parallele und drei serielle Schnittstellen sowie eine vollwertige und schnelle Betriebssoftware. Es ist auf dem populären S-100 Standard-Bus aufgebaut, wodurch nicht nur eigene, sondern auch von vielen anderen Herstellern erhältliche Options-Einschübe einsetzbar sind.

Nicht dass es an solchen mangelt, sind doch zur Zeit schon die folgenden erhältlich: Graphics Board (Erzeugung von Bildern und graphischen Darstellungen mit einer Auflösung von 256×240 Bildelementen bei 16 Graustufen), Video A/D Wandler, Video-Controller, Echtzeituhr, 12-Bit und 14-Bit A/D sowie D/A-Wandler, 64-Kanal-Multiplexer u.a.m. Diese ermöglichen den Ausbau dieses Systems für Anwendungen in z.B. Messwerterfassung, Laborautomation und Prozesskontrolle zu Preisen (ab SFr. 12000.-), bei denen bislang nur konventionellere, weniger intelligente und leistungsfähige Geräte erhältlich waren.

Leserdienst 35

Metravo® 4S/4H/4E – eine neue Familie analog anzeigender Vielfachmessgeräte

Metrawatt ergänzt sein Programm analog anzeigender Vielfachmessgeräte durch die neuen Geräte Metravo 4H und Metravo 4E. Beide Geräte wurden auf der Basis des bekannten und bewährten Metravo 4S entwickelt.

Kennzeichnend für alle 3 Geräte dieser Familie ist das aufwendige Überlastungsschutzsystem, welches die Geräte zuverlässig in allen Messbereichen gegen Beschädigung durch falsches Bedienen und Überlasten bis 250 V $\approx$ schützt und dadurch ständige Messbereitschaft gewährleistet. Weitere gemeinsame Eigenschaften sind:

- Genauigkeit entsprechend Klasse 1,5 nach DIN 43 780
- Ein Schalter zur Wahl sämtlicher Messbereiche
- Umpolung bei Gleichgrössenmessung
- Gemeinsame lineare Spiegelskala für alle Gleich- und Wechselgrössenbereiche



Frontansicht des Vielfachmessgerätes Metravo 4S

- Nur ein Klemmenpaar für alle Messungen (ausser Bereich 25A bzw. 30A)
- Einfache Batteriekontrolle
- Robustes Kunststoffgehäuse
- Servicefreundlicher Aufbau mit gedruckten Schaltungen
- Sicherheit nach VDE 0410

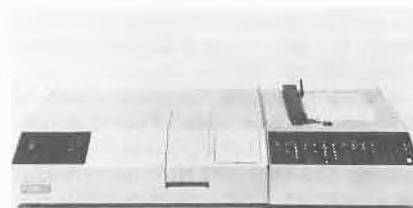
Während das bekannte Metravo 4S mit seinem Eingangswiderstand von $1,33 \text{ k}\Omega/\text{V}$ vor allem den Anforderungen der Starkstromtechnik angepasst ist, liegt der Anwendungsbereich des Metravo 4H mit seinem Eingangswiderstand von $31,6 \text{ k}\Omega/\text{V}$ bzw. $3,16 \text{ k}\Omega/\text{V} \sim$ bevorzugt in der Schwachstromtechnik bzw. Elektronik. Es verfügt über 37 Messbereiche für Spannung (0,3 V bis 1000 V), Strom ($30 \mu\text{A}$ bis 10 A) und Widerstand (1Ω bis $1000 \text{ k}\Omega$).

Das Metravo 4E ist mit einem integrierten FET-Verstärker ausgerüstet, der den sehr hohen Eingangswiderstand in den Spannungsbereichen von $10 \text{ M}\Omega$ – bzw. $1 \text{ M}\Omega \sim$ ermöglicht. Es eignet sich besonders für Aufgaben, die möglichst leistungslose Messungen erfordern und ist universell einsetzbar in allen Bereichen der Technik und Naturwissenschaften. Das Metravo 4E verfügt über 48 Messbereiche für Spannung (100 mV bis 1000 V $\approx$), Strom ($3 \mu\text{A}$ bis 30 A $\approx$) und Widerstand (1Ω bis $10 \text{ M}\Omega$).

Leserdienst 36

Perkin-Elmer UV-VIS-Spektrophotometer 555 mit Vormonochromator

Zusätzlich zu dem mikrocomputergesteuerten UV-VIS-Spektrophotometer 554 gibt es jetzt neu als Weiterentwicklung das Gerät 555 mit Vormonochromator.



In der UV-Spektroskopie ist bei quantitativen Messungen meist das Streulicht der limitierende Faktor. Das Modell 555 verwendet einen Zusatzmonochromator, der das Licht «vorzerlegt», bevor es in den Hauptmonochromator gelangt. Auf diese Weise wird das Streulicht z.B. bei 340 oder 370 nm auf Werte kleiner als 0,001% T reduziert.

Proben mit Extinktionen bis über 3 können ohne weitere Verdünnung vermessen werden. Die lichtstarke Optik zusammen mit dem äusserst empfindlichen Spezialphotomultiplier garantiert trotz doppelter Monochromatisierung des Lichts ein ausgezeichnetes Signal/Rausch-Verhältnis.

Das Herz des Zweistrahl-Spektrophotometers 555 ist ein Mikrocomputer, der die Gerätefunktionen und Messvorgänge steuert.

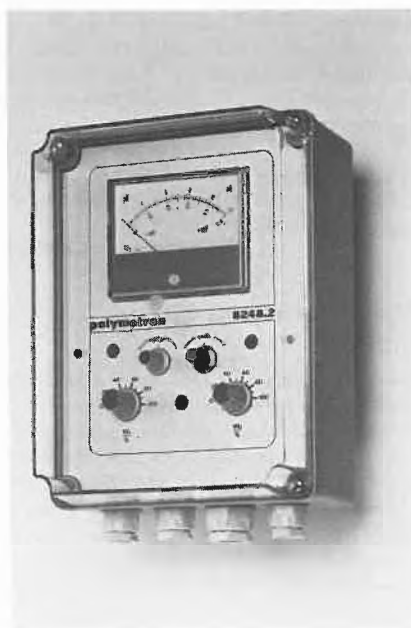
ert, überwacht und anzeigt. Er steuert auch den eingebauten Schreiber mit dem von Perkin-Elmer patentierten «Flow Chart Lock»-System zur Abszissensynchronisation bei verschiedenen Darstellungsformaten im Wellenlängenbereich 190 bis 900 nm des Spektrophotometers.

Der automatische Nullabgleich, die Integration eines Messwertes, die automatische Konzentrationseichung, erste und zweite Ableitung des Spektrum, werden vom Mikrocomputer ebenso übernommen wie die Korrektur der Basislinie bzw. der 100-%-T-Linie. Die Steuerbefehle für die zyklische Registrierung und Wellenlängenprogrammer, zusätzlich eingebauten 5fach-Küvettenwechsler sowie die überlagerte und sequentielle Darstellung der Spektren werden vom Mikrocomputer gespeichert. Ordinate- und Abszissenwerte sowie Geräteparameter werden digital angezeigt. Der Probenraum ist grosszügig dimensioniert und kann Küvetten bis 100 mm Schichttiefe aufnehmen. Mit dem automatischen Küvettenwechsler können für jede der 5 Küvetten individuelle Schreiber-Ordinatenbereiche angewählt werden.

Leserdienst 41

Eine neue Serie preisgünstige pH-/mV-Messumformer

Für viele Anwendungen werden einfache, leicht bedienbare und doch robuste Geräte verlangt. Für diese Fälle hat Polymetron die Geräteserie Typ 8248 entwickelt, die sinnvoll die wohlbekannten Schalttafel-einbaugeräte Typ 8270, 8271, 8272 und 8277 ergänzt, indem diese neuen pH-/mV-Messumformer in Wandaufbaugehäusen für vor Ort-Montage eingebaut sind.



Die spritzwasserdichten Ausführungen mit eingebautem Anzeigeinstrument, ohne, mit einem oder mit zwei Schaltpunkten, erlauben die Montage des Messumformers in

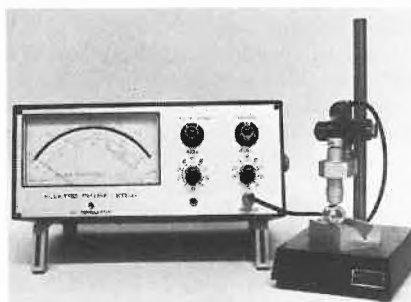
unmittelbarer Nähe des Messwertgebers. Diese Anordnung hat folgende Vorteile:

- Messkabelänge zwischen Messwertgeber und Messumformer wird auf ein Minimum beschränkt,
- einfaches Eichen der Elektroden vor Ort dank eingebautem Anzeigeinstrument
- der Schaltschrank mit den elektrischen Kontrollorganen kann ausserhalb der korrosionsgefährdeten Zone installiert werden.

Leserdienst 42

Schichtdickenmessung an eloxierten Aluminiumbauteilen

In der Praxis liegt die Dicke von Eloxalschichten zwischen 10 my und 20 my (in verschiedenen Fällen auch darüber). Mit dem Schichtdickenmessgerät Elektrotest N 1, einem Produkt der Firma Elektro-Physik KG, Köln, steht der Qualitätskontrolle ein genaues Kontrollinstrument speziell für diesen Messbereich zur Verfügung.



Der Gesamtmessumfang (0–1 mm) des Gerätes ist in 3 Teilbereiche unterteilt, wobei der für Eloxalmessungen interessante Bereich von 0–50 my reicht. Durch die Länge der Skala (140 mm) ist ein Höchstmass an Ablesegenauigkeit gegeben.

Leserdienst 43

System 4 – ein neuer, mikrocomputergesteuerter Regler für die Thermoanalyse

Dieses Steuergerät ist weit mehr als eine reine Temperaturprogrammierungseinheit. Die Möglichkeiten des Systems 4 sind in einem 6seitigen, farbigen Prospekt beschrieben. Das im Prospekt gross abgebildete Tastenfeld gestattet die Eingabe nicht nur aller gewünschten Temperatur-Parameter, sondern auch die Eingabe von Zeiten, An- und Abstiegswerten, automatischen Korrekturwerten usw. – auch für die mehrstufige, sich zyklisch wiederholende, zeitgesteuerte Arbeitsweise.

Eine wesentliche Neuerung des Systems 4 ist die vollautomatische Eichung und die Speicherung von Benutzer-Programmen für die sich routinemässig wiederholenden Analysen.

Bestellen Sie Ihr Exemplar bei Perkin-Elmer AG, Föhnlibrunnenstrasse 15, 8700 Küsnacht, Tel. 01/9105361, oder mit

Leserdienst 44

Blinkleuchten für Warn-, Signal- und Alarmanlagen

«Optische Sirenen» werden immer mehr und mehr eingesetzt, denn es ist ja eigentlich auch viel sinnvoller, bei bestehendem Lärm optisch und nicht akustisch Meldungen zu übermitteln!



Die neuen Blinkleuchten aus dem Hause Wunderli Electronics AG finden daher auch ein entsprechend breites Einsatzgebiet.

Es sind robuste Leuchten, die auch in einem unfreundlichen Industrie-Klima oder im Freien montiert werden können.

Verschiedenes Montage-Zubehör wie z.B. Masthalter, Wandhalter, Schutzkörbe usw. sind lieferbar.

Die Makrolonhauben sind in 4 Farben erhältlich: gelb-orange, rot, blau + grün.

Anwendungsmöglichkeiten: Maschinen-Ausfall, Grenzwertmeldung (Druck-Temperatur, Niveau...), Notrufanlagen, Feuer-Alarm, Telefonruf, Einbruchalarm, Warnanlagen.

Technische Details: Blinker: kontaktlos, ca. 90 I/min, 100% ED, Temp. Bereich – 20 bis + 50 Grad C, Boden Stahlblech, Kalotte Makrolon, Zubehör Stahl verzinkt, Glühlampe 60 Watt E14/220V, spritzwasserdicht, Betriebsspannungen 12 + 24 AC + DC, 110 + 220 VAC, Abmessungen $\varnothing$ 150 mm $\times$ Höhe 205 mm.

Leserdienst 45

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 Ausmassen 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 Be-



leuchtung 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 46

Ein pharmazeutisches Verfahren zur Erzielung gleichmässig kleiner Partikelgrössen

Problem: Eines der Eli Lilly Verfahren, wobei höchste Anforderungen an die Produktion gestellt werden, ist die Fabrikation von Augen-Salben.

Diese Augensalben müssen den Lilly Qualitäts-Vorschriften entsprechen in bezug auf Erhaltung der Sterilität, und der absolut einheitlichen Partikelgrössen, da diese Salben für die Verwendung im menschlichen Auge entwickelt wurden.

Die frühere Methode bestand darin, die Grundmasse samt Wirkstoffen kontinuierlich durch eine Mühle mit 3 Rollen zu führen, und zwar so lange, bis die gewünschte Partikelgrösse erreicht war. Auf diese Weise benötigte man für ca. 18 kg Produkt 30–40 Minuten.



Abb. 1: Die sterile Salbe wird aus einem Zwischenlagertank durch den Mikro-Zerkleinerungs-Schneidkopf der Einheit gepumpt, und läuft in einen zweiten Behälter.

Dieser Zeitaufwand sowie die Notwendigkeit, die Dreierollenmühle ständig und mi-

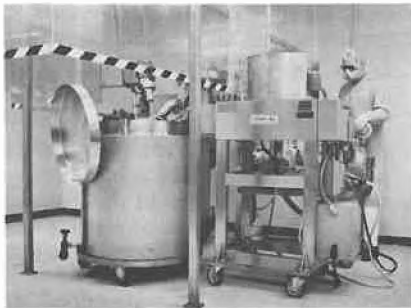


Abb. 2: Die Urschel Comitrol® Zerkleinerungseinheit wird bei der sterilen Herstellung von Augensalben bei Eli Lilly & Co. (Indianapolis, Indiana USA) eingesetzt. Hier ist der sterile Fabrikationsraum gezeigt, wo die fahrbare kompakte Einheit leicht unter der Laminar-Strömungs-Haube platziert wurde.

nuziös nachzustellen, veranlasste Lilly, dazu eine neue Zerkleinerungs-Methode zu suchen. Zusätzlich sollte die neue Zerkleinerungs-Einheit auch leichter sterilisierbar sein.

Lösung: Es wurde damit begonnen, alle auf dem Markt verfügbaren Zerkleinerungsgeräte zu analysieren, um eine Lösung für dieses Produktionsproblem zu finden. Eine der von Lilly's Leuten der Ingenieur-, der Produktions- und Wartungs-Abteilungen geprüften Maschinen war eine, welche mit dem Prinzip der Zentrifugalkraft und mit Schneidwirkung arbeitet. Das Prinzip dieser Einheit macht sie einzigartig unter jenen Mühlen, welche allgemein in der pharmazeutischen Industrie verwendet werden.

Mit dieser Maschine wird eine kontinuierliche Zerkleinerung dadurch erreicht, dass ein sehr schnell laufender Rotor das Produkt mit den scharfen Kanten der Schneidplättchen in Kontakt hält.



Abb. 3: Die sterile Salbe wird aus einem Zwischenlagertank durch den Comitrol® Mikro-Zerkleinerungs-Schneidkopf gepumpt, und läuft in einen zweiten Behälter.

Schlussendlich wurde von Lilly für diesen Augensalben-Herstellungs-Prozess eine dieser Maschinen mit einem 15 PS Antrieb (je nach Anwendung können Comitrol® Modelle mit Motoren von 10 bis 100 PS ausgerüstet werden) und einer Drehzahl von 9540 Upm gewählt. Hierbei entstehen 7759 G Zentrifugalkraft.

Aus einem umfassenden Bereich wählte Lilly zwei Mikro-Zerkleinerungs-Schneid-

köpfe, einen für eine Schnitt-Tiefe von 0,0015" (= 0,0381 mm) und einen weiteren mit 0,0012" (= 0,0305 mm).



Abb. 4: Urschel Comitrol® Zerkleinerungseinheit mit 15 PS Motor im Einsatz bei Eli Lilly.

Für das Sterilisieren kann der gesamte mit dem Produkt in Berührung kommende Teil der Maschine abgenommen werden. Konstruktionsbedingt findet kein Metall-zu-Metall Kontakt zwischen den Zerkleinerungs-Bauteilen statt, und es braucht für den Betrieb nichts nachgestellt zu werden. Sobald die Einheit, nach dem Sterilisieren, wieder zusammengestellt ist, kann die Bedienungsperson einfach wieder einschalten. **Resultate:** Durch den Einsatz dieser Maschine wird für die Zerkleinerung zu gleichmässigen Partikelgrössen, wofür früher 30–40 Minuten benötigt wurden, jetzt die gleiche Menge innert 5–10 Minuten verarbeitet. Das fertige Produkt wird unter einem 30 × Mikroskop geprüft um sicher zu stellen, dass keine sichtbaren Teilchen mehr vorhanden sind. Eli Lilly verarbeitet alle ihre sterilen Salben, worin pulverige Wirkstoffe verwendet werden, auf diese Weise. Die Zerkleinerungsmaschine bietet Sterilität und eine ausgezeichnete Kontrolle über Partikelgrösse und Umrissvereinheitlichung, ohne dass ein Metall-zu-Metall Kontakt stattfindet, und praktisch keine Notwendigkeit dafür besteht, dass die Bedienungsperson eingreifen muss.

Die Comitrol® wird hergestellt von Urschel Laboratories Inc. Valparaiso, USA. Generalvertretung: ten PAS+Co. Vogelbuckstrasse 9, 8307 Effretikon.

Leserdienst 47

Produktverzeichnis «Bayer-organica»

Grosses Interesse seitens der Kundschaft und die Notwendigkeit, über 300 neue organische Produkte aufnehmen zu müssen, haben die Bayer AG veranlasst, die Broschüre «Bayer-organica», eine Zusammenstellung des Bayer-Angebotes an organischen Chemikalien, neu aufzulegen. Gleichzeitig wurden die einzelnen Produkte, soweit nicht schon geschehen, mit ihrer wissenschaftlichen Bezeichnung gemäss Iupac-Norm versehen. Strukturformeln und Trivial-Namen erleichtern das Auffinden einer gesuchten Verbindung.

Die Broschüre kann kostenlos angefordert werden mit

Leserdienst 48

Forschung, Wissenschaft

Die Umlagerung der Addukte von Säuren an Push-Pull-Acetylene Ihre Anwendung in der Peptid-Synthese*,**

Markus Neuenschwander*** und Urs Stämpfli
Institut für Organische Chemie, Universität Bern

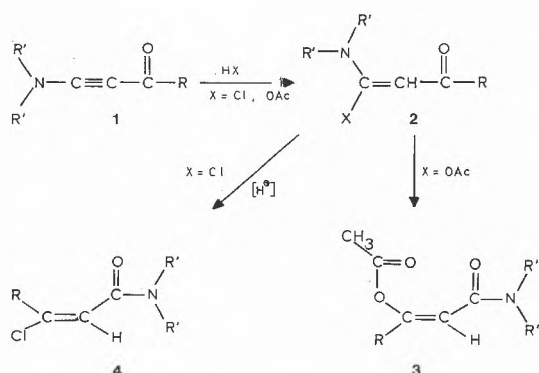
Abstract

Push-pull-acetylenes (1) react rapidly and smoothly with proton acids to yield 3-dialkylamino-3-X-acrylic derivatives, which rearrange under very mild conditions (and in the case of the adducts of carboxylic acids quantitatively) to 3-X-N,N-dialkyl-acrylamides. After a literature survey of earlier findings concerning this rearrangement, the synthesis of push-pull-acetylenes and the course of addition of proton acids to the acetylenes is summarised. The main part deals with the preparative applications and the mechanistic aspects of the rearrangement. This reaction plays an important role in peptide synthesis by means of push-pull-acetylenes.

1. Einleitung

Vor wenig mehr als 10 Jahren gelang uns eine einfache Synthese von Push-Pull-Acetylenen (1) [2]. Damit wurde der Zugang zu substituierten Aminoacrylderivaten (2) eröffnet, die sich als dipolare Olefine mit zusätzlicher Abgangsgruppe X durch eine hohe Reaktivität auszeichnen sollten. Besonders attraktiv schien uns die Umsetzung von 2 mit einem weiteren Äquivalent Acetylen 1 zu sein, die grundsätzlich zu Push-Pull-Cyclobutadienen führen könnte. Diese Versuche,

Schema 1:



Neuenschwander und Hafner (1968)

* Eingegangen am 21. Mai 1979. Vortrag, gehalten an verschiedenen chemischen Instituten der Schweiz und Deutschlands.

** 17. Mitteilung über substituierte Aminoacrylderivate. 16. Mitteilung [1].

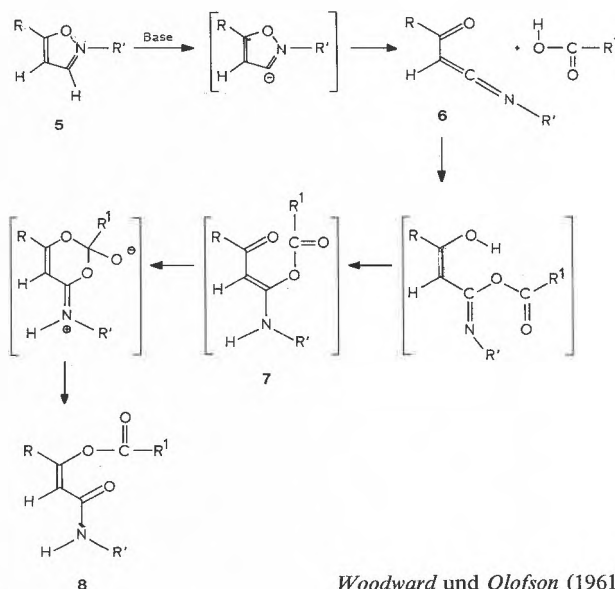
*** Prof. M. Neuenschwander, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, CH-3012 Bern, Freiestrasse 3.

die später auf etwas anderem Wege zum Ziel führten [3], scheiterten zunächst an einer überraschenden Umlagerung [4]: Sowohl die Addukte von HCl (2, X = Cl) wie diejenigen von Essigsäure (2, X = OAc) lagern sich spätestens beim Aufarbeiten in 3-Chlor- bzw. 3-Acetoxy-acrylamide um (Schema 1).

In der Literatur finden sich Hinweise auf Umlagerungen desselben Typs, die allerdings vor 1960 entweder nicht erkannt oder mechanistisch falsch interpretiert worden sind.

1902 entdeckten Claisen und Mumm [5], dass sich N-Methyl-5-phenyl-isoxazoliums Salze 5 mit Natriumacetat in wässriger Lösung sehr leicht umsetzen. In der Folge wurde die Anwendungsbreite der Reaktion abgesteckt [6-9] und für die Struktur der Reaktionsprodukte das Imino-Tautomere von 7 angenommen. Wie Woodward und Olofson 1961 nachwiesen, tritt jedoch bei der Reaktion von Isoxazoliums Salzen mit Carboxylaten eine Umlagerung zu 3-Acyloxyacrylsäureamiden 8 ein [10]. Der in Schema 2 wiedergegebene Mechanismus [11] konnte teilweise durch kinetische Messungen, D-Austausch sowie insbesondere durch spektroskopischen Nachweis des intermediär

Schema 2:

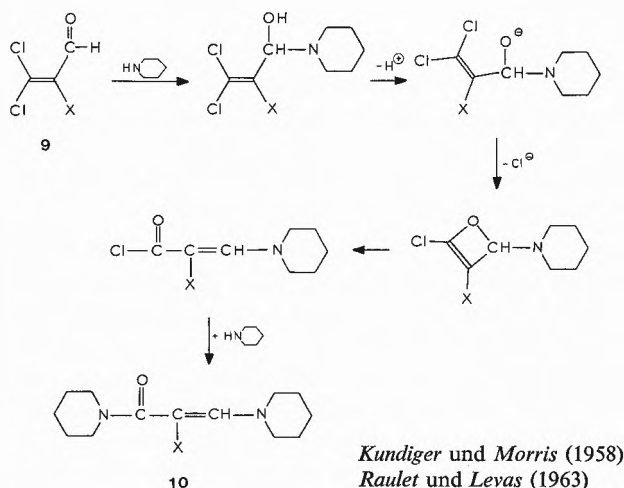


Woodward und Olofson (1961)

gebildeten Acylketenimins **6** [12] gestützt werden. Ein direkter Nachweis der mechanistisch plausiblen Zwischenstufe **7** gelang nicht.

1958 beobachteten *Kundiger* und *Morris* [13], dass sich 3,3-Dichlor-methacroleine **9** ($X=CH_3$) in Gegenwart eines grossen Piperidin-Überschusses bei 0–20° zu 3-Piperidinomethacrylsäure-piperidid **10** ($X=CH_3$) umsetzen und postulierten den in Schema 3 wiedergegebenen Reaktionsablauf.

Schema 3:

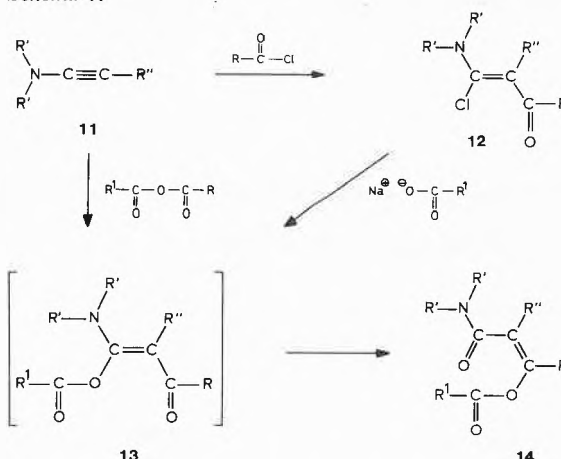


Raulet und *Levas* [14] erweiterten die Reaktion auf 2,3,3-Trihalogen-acroleine und ersetzten die mechanistisch denkbare 1,3-O-Verschiebung von Schema 3 durch eine 1,3-H-Verschiebung. Im Lichte der heutigen Erkenntnisse werden diese Reaktionen durch eine *Michael*-Addition von Piperidin an 3,3-Dihalogen-acrolein **9** eingeleitet. Sie sind als Umlagerung von 3-Halogen-substituierten Aminoacrylderivaten zu formulieren, eine Reaktion, die von *Raulet* und *Levas* [14] wegen wenig wahrscheinlicher Folgeschritte («transpositions peu vraisemblables») verworfen worden war.

Wie *Viehe* gezeigt hat, lassen sich alkyl- oder aryl-substituierte Inamine **11** mit Acylhalogeniden sehr leicht umsetzen [15]. Angesichts der grossen strukturellen Ähnlichkeit der Reaktionsprodukte **12** mit den Addukten **2** überrascht, dass die Verbindungen **12** bei Wasserausschluss als recht stabil beschrieben worden sind [16, 17]. 1967 wiesen *Weygand* und *Steglich* nach, dass Inamine auch durch Anhydride acyliert werden können [18]. Dabei stellte *Steglich* unabhängig von uns fest, dass 4-Acyloxy-4-dialkylamino-butenone **13** nicht stabil sind, sondern sich sehr leicht zu 3-Acyloxy-methacrylsäureamidinen **14** umlagern [19]. Dieselben Produkte gewinnt man auch durch Umsetzung der nach *Viehe* gewonnenen acylierten Inamine **12** mit Carbonsäuresalzen (Schema 4) [19].

Abschliessend sei auf die Pentadienal-1,5-Sauerstoff-Verschiebung **15** → **18** hingewiesen, die 1957 von *Roedig* entdeckt [20, 21] und deren präparative An-

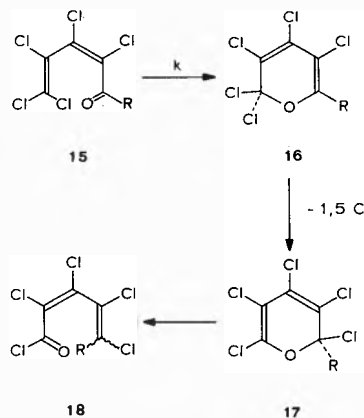
Schema 4:



Steglich et al. (1968)

wendungsbreite [22–25], sterischen Anforderungen [26–32] und Mechanismus [33] in den vergangenen 20 Jahren von *Roedig* und Mitarbeitern eingehend untersucht worden sind (Schema 5).

Schema 5:



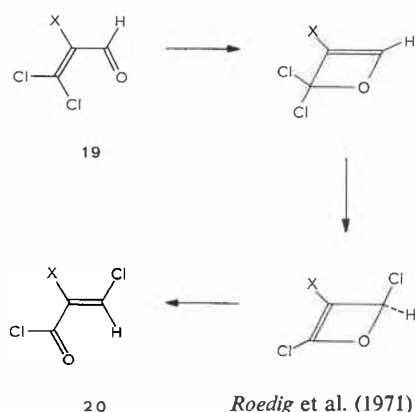
Roedig et al. (1957)

Dabei gelang der Beweis, dass die Umlagerung in einem Platzabtausch des Sauerstoffs mit einem Chloratom an den Kettenenden des Pentadiencarbonyl-Systems besteht. Die Umlagerung verläuft 1. Ordnung, ihre Geschwindigkeit wird nur wenig von der Solvens-Polarität beeinflusst. Die stark negative Aktivierungsentropie stützt die Bildung einer zyklischen Zwischenstufe **16** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die mechanistisch plausiblen Pyran-Zwischenstufen **16** und **17** konnten in einzelnen Fällen spektroskopisch nachgewiesen werden [34, 35].

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, dass die vinylogenen Perchlor-heptatrienale keine 1,7-O-Verschiebung eingehen [36], während einzelne hochhalogenierte Propenale **19** nur unter drastischen Bedingungen (80–135°, Katalyse durch V_2A -Katalysatoren bzw. Lewis-Säuren) zu einer Umlagerung zu subst. Acrylsäurechloriden **20** befähigt sind. Für diese Reaktion

werden Oxeten-Zwischenstufen sowie ein 1,3-Cl bzw. 1,3-O-Shift für möglich gehalten (Schema 6) [37].

Schema 6:



2. Synthese von Push-Pull-Acetylenen ¹

Push-Pull-Acetylene sind Acetylene mit starken Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen. Als Push-Gruppe bietet sich vor allem die Dialkylamino-Funktion an, während als Pull-Gruppen -M-Substituenten (z.B. Carbonyl-, Cyano-, Nitrogruppen) in Frage kommen.

Zur Synthese von Push-Pull-Acetylenen sind bisher die in Schema 7 wiedergegebenen Verfahren zur Anwendung gekommen. Einmal können Enamin-carbonylverbindungen sehr einfach durch Bromierung/Eliminierung in Push-Pull-Acetylene übergeführt werden [2, 39, 40] (*Methode 1*). Einen ähnlichen Weg haben Buyle und Viehe [41] ausgehend von 2,3-Dihalogen-enamin-carbonylderivaten an zwei Beispielen realisiert (*Methode 2*). Allerdings sind die Edukte nur in mehrstufigen Synthesen aus Inaminen zugänglich.

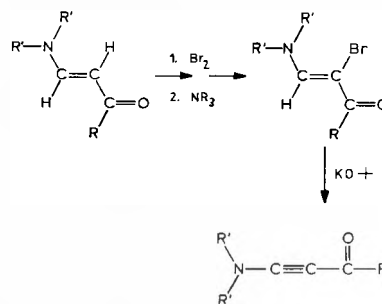
Eine zweite Gruppe von Synthesen geht von Edukten aus, die bereits das Inamin-System enthalten. So haben Kuehne und Sheeran [43] erstmals gezeigt, dass sich Lithium-Derivate von Inaminen [44] elegant acylieren lassen [45, 46] (*Methode 3*). Grosse Bedeutung dürfte der von Himbert [47] entdeckten Acylierung von Stannyl-Inaminen zukommen (*Methode 4*), da sich die dipolaren Primäraddukte unter Verlust von Stannylchlorid leicht in Push-Pull-Acetylene umwandeln lassen.

Synthesen von Acetylenen des Typs 1 können auch von Edukten ausgehen, bei welchen bereits die -M-Gruppe an die Acetylen-Einheit fixiert ist. Nach Sasaki und Kojima [48] kann das Halogen-Atom von Chlorpropionitril bei tiefen Temperaturen gegen die sekundäre Aminofunktion ausgetauscht werden (*Methode 5*): Das erste phosphorhaltige Push-Pull-Acetylen wurde bereits 1965 von Ionin und Petrov [49] aus Chloracetylen-phosphonsäureester bereitet.

¹ eine ausführliche Diskussion der Syntheseverfahren ist andernorts geplant [38].

Schema 7: Synthese von Push-Pull-Acetylenen

1. Bromierung/Eliminierung von Enamin-Carbonylverbindungen



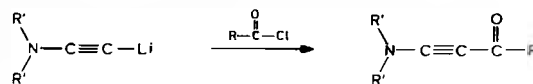
Hafner und Neuenschwander

2. Halogen-Eliminierung aus Dichlor-enamin-carbonylverbindungen



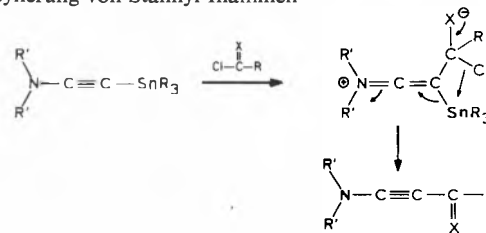
Buyle und Viehe

3. Acylierung von Inamin-Lithium-Derivaten



Kuehne und Sheeran

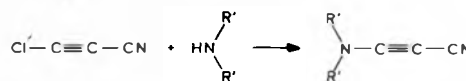
4. Acylierung von Stannyl-Inaminen



Himbert

X = O, NR''

5. Halogen austausch bei Halogen-Propiolderivaten

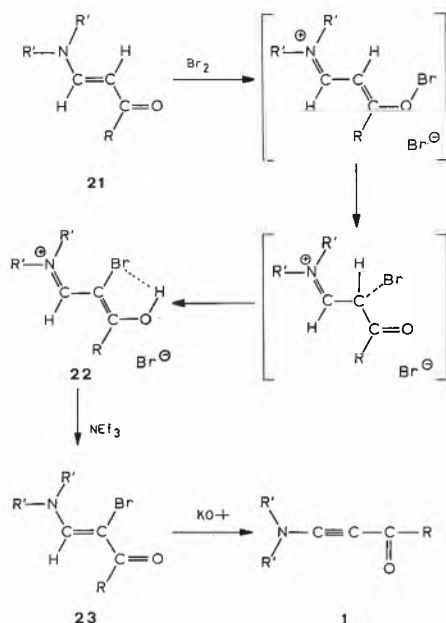


Ionin und Petrov
Sasaki und Kojima

Abschliessend sei noch Dichlormethylen-iminiumchlorid erwähnt, das als vielseitiges Reagens auch zur Synthese von Dimethylamino-propionilsäure-dimethylamid herangezogen worden ist [50, 51].

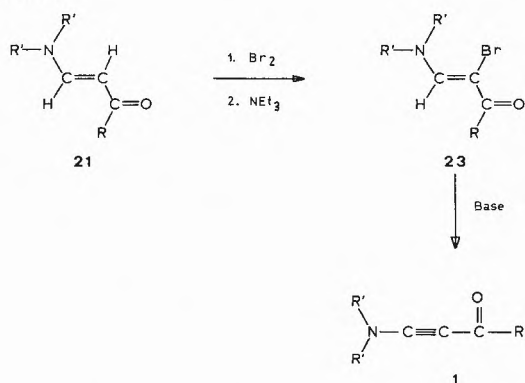
Von den in Schema 7 zusammengefassten Verfahren zur Synthese von Push-Pull-Acetylenen hat die von Hafner und Neuenschwander entwickelte *Methode 1* [2] bisher die grösste Anwendungsbreite gefunden [39, 40]. Sie geht von den entsprechenden Olefinen aus, die

Schema 8:



bereits Push- und Pull-Gruppe im Molekül enthalten. Die Bromierung der Enamin-carbonylverbindungen (**21**) verläuft ausserordentlich schnell² und führt quan-

Schema 9:



	R	R'	R''		R	R'	R''
a	H	CH ₃	CH ₃	h		CH ₃	CH ₃
b	H	CH ₃		i		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	k		CH ₃	CH ₃
d	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	l		CH ₃	CH ₃
e	CH ₃	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂		m		CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂	
f	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	n		CH ₂ CH ₂ N(CH ₂)CH ₂ CH ₂	
g	N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃				

² Die Geschwindigkeit der Bromierung ist so gross, dass die Kinetik der Bromierung einfacher Olefine **21** selbst in Stopped-flow-Apparaturen nicht gemessen werden kann [52]. Spekulativ nehmen wir an, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nach Schema 8 eine O-Bromierung eintritt, wobei das π -System zunächst voll erhalten bleibt. Übertragung von Brom auf C(2) führt zu **22**.

titativ zu den Hydrobromiden **22**, deren Struktur NMR-spektroskopisch bewiesen worden ist [56]. Nach Zugabe von Triäthylamin isoliert man in fast quantitativer Ausbeute mit hoher Stereoselektivität [57] 2-Brom-3-dialkylamino-acrylderivate **23**. Bei der nachfolgenden Umsetzung mit starken Basen wird HBr eliminiert, und man gewinnt die Acetylene **1** mit insgesamt 51–80% Ausbeute [2, 39, 40].

Methode 1 besitzt folgende Vorteile: Einmal sind die Push-Pull-Olefine **21** gut zugänglich und bei Raumtemperatur beständig. Sie erlauben eine fast beliebige Variation der Push- und Pull-Gruppen. Des weiteren verläuft die Reaktionssequenz **21** $\rightarrow$ **23** $\rightarrow$ **1** präparativ sehr einfach, unter schonenden Bedingungen und meist mit hohen Ausbeuten.

3. Bemerkungen zur Stabilität und Reaktivität von Push-Pull-Acetylenen

Im Hinblick auf die synthetische Anwendung eines Reagens³ ist eine genügende thermische Stabilität der Verbindung sehr wesentlich. Die ersten isolierten Push-Pull-Acetylene **1a** und **1c** [2] erwiesen sich jedoch als recht polymerisationsempfindlich [58]³. Deshalb wurden Versuche unternommen, die thermische Stabilität der Acetylene **1** zu verbessern [40], ohne die Reaktivität gegenüber Säuren wesentlich zu beeinträchtigen. Dies gelingt vor allem durch Ersatz des aliphatischen Restes R durch einen p-substituierten Aromaten. Von den nach *Methode 1* bisher bereiteten Push-Pull-Acetylenen (vgl. Schema 9) hat sich das bei 20° stabile kristalline 1-(4-Chlorphenyl)-3-(4'-methyl-1'-piperazinyl)-2-propin-1-on **1m** als Peptidreagens gut bewährt [1].

Push-Pull-Acetylene werden von Inamin-Chemikern oft als Inamine eingestuft [17, 44]. Dies ist nur bedingt richtig. Denn tatsächlich enthalten Push-Pull-Acetylene die Bausteine von Alkinaminen **24** und Alkincarbonylverbindungen **25**. Vergleicht man die Eigenschaften der Acetylene **1** mit denjenigen von Inaminen **24**, so sind sowohl graduelle wie prinzipielle Unterschiede in der Reaktivität festzustellen.

Auf Grund der ausgeprägten π -Elektronendelokalisierung weisen Push-Pull-Acetylene eine deutlich geringere Basizität auf als Inamine. Dies kann sich bei Synthesen von racemisierungsanfälligen Verbindungen (z.B. Peptiden) positiv auswirken. – Die ausgeprägte π -Delokalisierung führt aber auch dazu, dass die π -Ladungsdichten an C(2) von Push-Pull-Acetylenen kleiner sind als am β -C-Atom von Inaminen: Wohl reagieren die Acetylene **1** mit *Elektrophilen* ähnlich wie

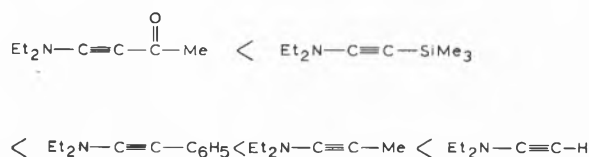
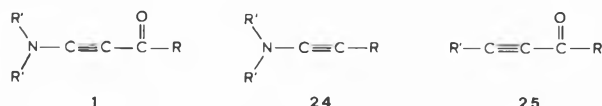
Eine analoge Reaktionsfolge könnte auch bei Diazepiniumsalzen [53, 54] gültig sein. Unser Vorschlag (Schema 8) wäre in der Lage, überraschende kinetische Befunde [55] zu erklären.

³ Immerhin ist **1c** bei -50° monatelang haltbar. Die Verbindung kann bei Raumtemperatur bequem umgefüllt und bei 20° in Lösung zur Reaktion eingesetzt werden [39].

Inamine [38], doch ist eine deutliche Zunahme der *Selektivität* unverkennbar [44].

Im Gegensatz zu Inaminen tragen Push-Pull-Acetylene (**1**) eine Elektronenakzeptorgruppe, die sie zu *Michael-Additionen von Nucleophilen* befähigt. Es überrascht deshalb nicht, dass Push-Pull-Acetylene bereits bei Raumtemperatur (und ohne Katalysator) Amine addieren [39, 59, 60] während Inamine zu analogen Reaktionen nur bei Katalyse mit starken *Lewis-Säuren* befähigt sind.

Schema 10 [44]:



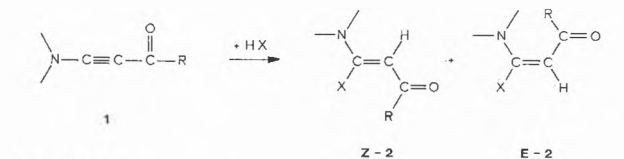
[46]

Unterschiede zu Inaminen:

- 1) Kleinere Basizität
- 2) Geringere Nucleophilie → Selektivere Reaktionen mit Elektrophilen
- 3) Unkatalysierte Umsetzungen mit Nucleophilen

4. Addition von Säuren an Push-Pull-Acetylene

Schema 11:



Ausbeuten

X = F	~60 %	R = H	> 98	< 2
X = Cl	~80 %	R = CH ₃	> 95	< 5
X = OC ₆ H ₅	~90 %	R = OCH ₃	variabel	
X = O-C(=O)-R ¹	~100 % (Umlagerung)			

Push-Pull-Acetylene **1** setzen sich mit Halogenwasserstoffsäuren sowie Phenol⁴ [61, 62] meist leicht und mit hohen Ausbeuten zu 3-X-3-Dialkylaminoacrylderivaten um. Die Addition von Carbonsäuren erfolgt in allen untersuchten Fällen annähernd quantitativ, doch tritt selbst bei -60° sehr leicht Umlagerung ein [4, 39, 63]⁵. Dabei tritt formal ein Platzabtausch zwischen Aminofunktion und dem Rest R ein (vgl. Kapitel 5).

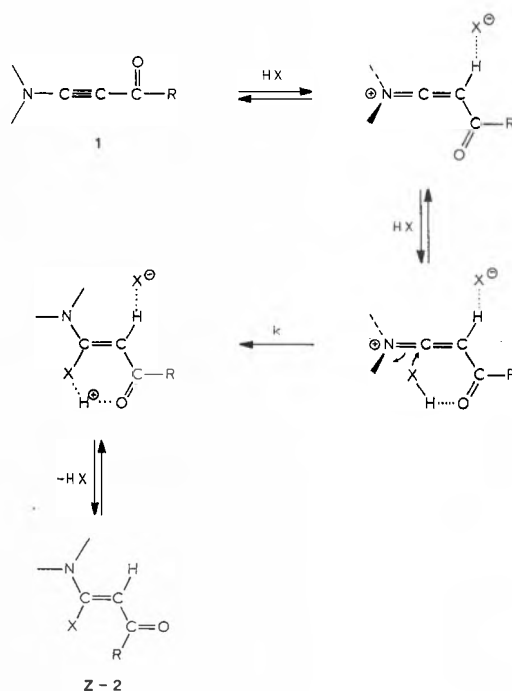
⁴ Konkurrenzversuche und kinetische Experimente zeigen, dass Phenol als Säure reagiert, wobei die Reaktionszeiten wegen der geringen Azidität ansteigen.

⁵ Bisher konnte nur das Addukt 2 von Dithioessigsäure an **1a** spektroskopisch nachgewiesen werden [65, 66].

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, dass sich Carbonsäuren mit weiteren funktionellen Gruppen (OH, NH₂, SH) leicht und problemlos addieren lassen [64]: Offensichtlich ist die Geschwindigkeit der Addition von Carboxylgruppen sehr viel grösser als diejenige der Addition von Aminen oder Alkoholen.

Der sterische Verlauf der Addition von Säuren ist deutlich vom Rest R der Carbonylgruppe abhängig: Bei Dimethylaminopropinal (**1a**) und 4-Dimethylamino-3-buten-2-on (**1c**) tritt unter kinetischer Kontrolle mit hoher Stereoselektivität *trans*-Addition ein, während ausgehend von Dimethylaminopropiolsäure-methylester (**1f**) *cis*- und *trans*-Addukt meist in ähnlichem Ausmasse gebildet werden [62].

Schema 12:



Kinetische Untersuchungen [62] zeigen, dass die Reaktivität der Push-Pull-Acetylene in der Reihe **1a** < **1b** < **1c** ansteigt. Die Kinetik der Addition von Phenol an **1a** folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung: Die Reaktion ist 2. Ordnung bezüglich Phenol und 1. Ordnung bezüglich des Acetylen **1a**. Ferner nimmt die Additionsgeschwindigkeit mit zunehmender Solvenspolarität stark ab.

Diese Ergebnisse machen den in Schema 12 wiedergegebenen Mechanismus wahrscheinlich, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einer Addition einer zweiten Säure-Molekel ans protonierte Push-Pull-Acetylen besteht.

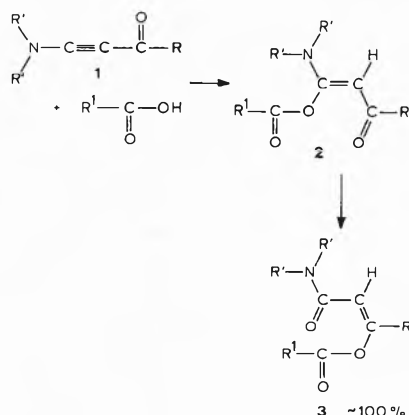
Die vorgeschlagene Reaktionsfolge erklärt auch den sterischen Verlauf der Säureaddition: Unter den gewählten aprotischen Bedingungen dürfte die zweite sich annähernde Säuremolekel bevorzugt eine Wasserstoffbrücke zur Carboxylfunktion ausbilden, deren

Bindungsstärke von $R = H$ zu CH_3 und OCH_3 abnimmt. Damit wird die Chance für eine trans-Addition der Säure entscheidend erhöht [62].

5. Umlagerung der Addukte von Carbonsäuren

5.1. Präparative Anwendungsbreite

Schema 13:



Bei der Umsetzung von Carbonsäuren mit Push-Pull-Acetylenen erwartet man nach den bisherigen Ergebnissen (Kapitel 4) mit hoher Stereoselektivität für $R = H$ und Alkyl die trans-Addukte **2**. Stattdessen isoliert man mit annähernd quantitativer Ausbeute Z-3-Acyloxy-acrylsäureamide (**3**, $R = H$) und -crotonsäureamide (**3**, $R = CH_3$). Diese bemerkenswerte Umlagerung verläuft selbst bei -50° sehr leicht und stereospezifisch. Die Umsetzung der Acetylene **1** mit Carbonsäuren kann demnach unter schonenden Bedingungen als einfache Eintopfreaktion durchgeführt werden. Wegen der quantitativen Reaktionsausbeute erübrigt sich oft eine Reinigung der Produkte **3**.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass die präparative Anwendungsbreite der Reaktion gross ist. Die Umsetzung $1 + R^1-COOH \rightarrow 2 \rightarrow 3$ tritt bei allen untersuchten Inamin-Aldehyden und Inamin-Ketonen ein [63, 65]. Einzige Ausnahme sind Push-Pull-Acetylene mit Ester- oder Säureamidfunktionen: Hier tritt die Addition der Carbonsäure wohl mit hoher Ausbeute ein [62], doch sind die Michael-Addukte **2** ($R = OCH_3$) bzw. $N(CH_3)_2$ nicht zur Umlagerung befähigt.

Tabelle 1: Präparative Anwendungsbreite der Reaktion von Carbonsäuren mit Push-Pull-Acetylenen

1	Carbonsäure	% 3
<i>Variation des Acetylen</i> [63, 84]		
1a	Essigsäure	92
1c	»	95
1e	»	95
1f	»	—
1g	»	—
1h	»	98
1i	»	99
1k	»	99
1l	»	99
1m	»	98
1n	»	97

1	Carbonsäure	% 3
<i>Einfache Carbonsäuren</i> [63]		
1a	Ameisensäure	a 98
1c	»	a 98
1a	Essigsäure	92
1c	»	95
1a	Propionsäure	98
1c	»	98
1a	Buttersäure	98
1c	»	98
1a	Benzoessäure	89
1c	»	96
1a	Trifluoressigsäure	b
1c	»	b
<i>Polyfunktionelle Carbonsäuren</i> [64]		
1c	Mandelsäure	96
1c	α -Hydroxycyclohexancarbonsäure	93
1c	Glykolsäure	93
1c	Chinasäure	94
1c	D(-)-Weinsäure	98
1c	12-Hydroxystearinsäure	95
1c	Ricinelaidsäure	95
1c	L-Serin	97
1c	Cholsäure	98
1c	p-Hydroxyphenylessigsäure	96
1c	p-Hydroxyzimtsäure	97
1c	Salicylsäure	97
1c	m-Hydroxybenzoessäure	93
1c	p-Hydroxybenzoessäure	94
1c	Anthranilsäure	96
1c	m-Aminobenzoessäure	95
1c	p-Aminobenzoessäure	93
1c	β -Mercaptopropionsäure	91

a Bei $20-40^\circ$ allmählicher Zerfall unter Abspaltung von CO.

b Zersetzung des Enolesters beim Stehen bei 20° .

Ausgehend von einfachen Carbonsäuren sind die Enolester **3** durchwegs mit annähernd quantitativer Ausbeute zugänglich [63]. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, dass sich polyfunktionelle Carbonsäuren mit Push-Pull-Acetylenen sehr selektiv nach Schema 13 umsetzen lassen [64]: Hydroxycarbonsäuren (mit primären, sekundären und tertiären alkoholischen und phenolischen OH-Gruppen) sowie Amino- und Mercaptocarbonsäuren reagieren bei -50° rasch und quantitativ. Dies ist nicht trivial, da Amine, Alkohole und Phenole bei Raumtemperatur mit Push-Pull-Acetylenen im Sinne einer Michael-Addition reagieren können. Offensichtlich verläuft die Säureaddition bei Konkurrenz von $COOH$ -, OH -, NH_2 - und SH -Gruppen wesentlich rascher [64].

Die Enolester **3** sind in der Regel bei Raumtemperatur stabile, nicht hydrolyseempfindliche Verbindungen. Eine Ausnahme bilden die durch Addition von Ameisensäure oder Trifluoressigsäure gebildeten Enolester, wo beim Stehen bei Raumtemperatur Zersetzung eintritt. So zerfallen die aus Ameisensäure und Push-Pull-Acetylenen gebildeten Enolester **3a** und **3c** ($R^1 = H$) in definierter Weise unter Abspaltung von CO [63].

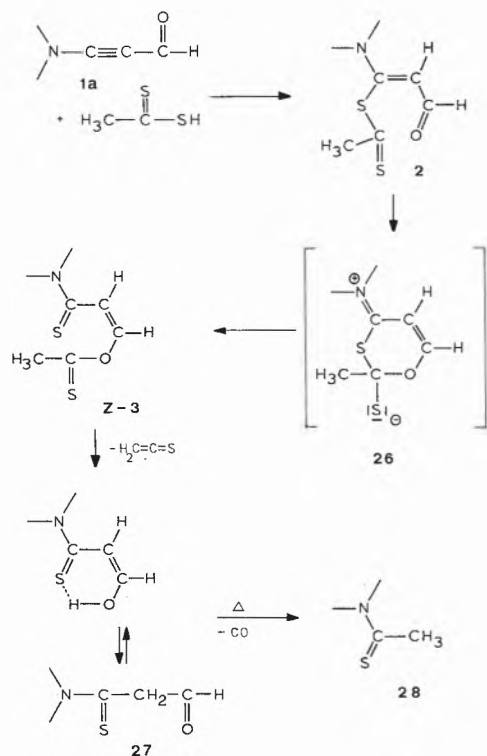
5.2. Mechanismus der Umlagerung der Carbonsäureaddukte 2

Im Hinblick auf den Mechanismus der Umlagerung sind folgende präparative Ergebnisse von Bedeutung:

- Halogenwasserstoffsäuren und Phenole⁴ gehen mit Push-Pull-Acetylenen ($R = H$ oder Alkyl) mit hoher Stereoselektivität eine trans-Addition ein. Wenn sich Carbonsäuren gleich verhalten, so sitzt im intermediär gebildeten Enolester 2 die Acyloxygruppe in cis-Stellung zur Carbonylgruppe des Enamin-carbonylsystems.
- Der sterische Verlauf der Umlagerung ist bemerkenswert: in allen untersuchten Fällen werden innerhalb der NMR-Nachweisgrenze unter kinetischer Kontrolle stereospezifisch die Z-konfigurierten Enolester 3 gebildet.
- Die Umlagerung der Carbonsäureaddukte verläuft selbst bei Säureunterschuss und -50° ausserordentlich leicht.

Diese Befunde geben einen Hinweis darauf, dass für die Umlagerung der Carbonsäureaddukte 2 eine innermolekulare Umacylierung verantwortlich sein könnte. Da kinetische Untersuchungen wegen der Instabilität der Zwischenstufen 2 wegfelen, beschränkten wir uns auf die Untersuchung der Addition «schwefelmarkierter» Carbonsäuren [65, 66].

Schema 14:



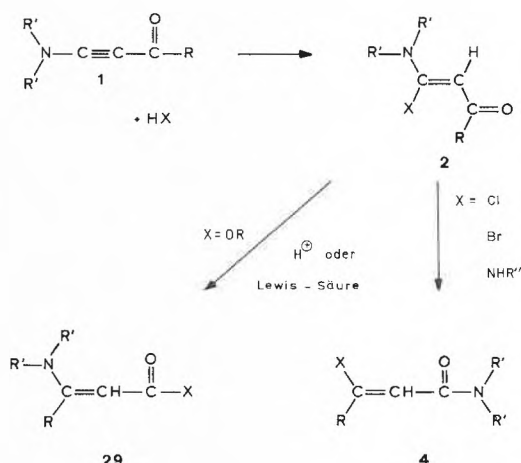
Besonders instruktiv verläuft die Addition von Dithioessigsäure an Dimethylamino-propinal 1a (Schema 14) [66]. Die Umsetzung zeigt, dass im Produkt 3 in der

Tat eine Verteilung des Schwefels eintritt, wie sie für eine Wanderung der Thioacetylgruppe an den Carbonyl-Sauerstoff zu erwarten ist: Nach kurzer Reaktion bei -80° sind im 1H -NMR-Spektrum das Michael-Addukt 2 sowie der Z-konfigurierte Enolester 3 zu erkennen, welcher sich bereits bei -40° zu E-3 isomerisiert. Die Struktur von 3 kann sowohl spektroskopisch wie chemisch bewiesen werden. Bereits bei -20° wird Thioketen eliminiert und das Keto-Enol-Gemisch 27 gebildet. Beim Erhitzen auf 100° erhält man nach einer CO-Abspaltung N,N-Dimethyl-thioacetamid 28.

6. Umlagerung der Addukte 2 von Halogenwasserstoffsäuren, Alkoholen und Aminen

6.1. Präparative Beispiele

Schema 15:



Auch die Addukte von Halogenwasserstoffsäuren an die Push-Pull-Acetylene 1a und 1b sowie die Addukte einfacher Alkohole und primärer Amine an 1a sind zur Umlagerung befähigt, doch treten beim Vergleich mit der Reaktionsweise der Carbonsäureaddukte 2 ($X = R'COO$) deutliche Unterschiede zutage:

In allen untersuchten Fällen muss die Umsetzung durch Säuren oder Lewis-Säuren initiiert werden, ferner geht die für die Umlagerung $2 \rightarrow 3$ charakteristische hohe Stereoselektivität verloren. Da die präparativen Ausbeuten nur für die HCl-Addukte befriedigend sind, dürfte die praktische Anwendungsbreite der Reaktion recht beschränkt bleiben.

Einige bisher untersuchte Beispiele sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Es sei betont, dass die von Kundiger und Morris [13] sowie von Raulet und Levas [14] beschriebenen Umsetzungen von 3,3-Dihalogen-acroleinen und 2,3,3-Trihalogen-acroleinen mit grösster Wahrscheinlichkeit nach demselben Schema verlaufen.

6.2. Mechanismus der Umlagerung der Addukte von Halogenwasserstoffsäuren

Der für die Umlagerung der Carbonsäureaddukte 2 ($X = R'COO$) abgeleitete Mechanismus kann für die

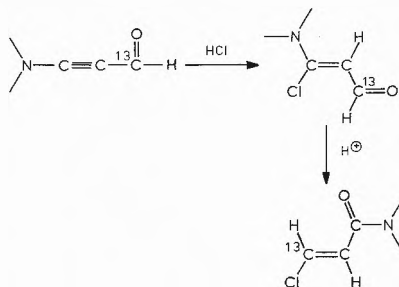
Tabelle 2: Beispiele für die Umlagerung von 3-X-3-Dialkylamino-acrylderivaten **2** [63].

1	X	Produkt	Z/E ^a	Ausbeute
1a	Cl	Cl-CH=CH-CO-N(CH ₃) ₂	< 2/98	80
1b	Cl	Cl-C(CH ₃)=CH-CO-N(CH ₃) ₂	65/35	68
1a	Br	Br-CH=CH-CO-N(CH ₃) ₂	< 2/98	20
1b	Br	Br-C(CH ₃)=CH-CO-N(CH ₃) ₂	62/38	15
1a	HN(i-C ₃ H ₇)	i-C ₃ H ₇ NH-CH=CH-CO-N(CH ₃) ₂	> 95/5	ca. 30
1a	HNCH ₃	CH ₃ NH-CH=CH-CO-N(CH ₃) ₂	> 95/5	ca. 5
1a	OCH ₃	(CH ₃) ₂ N-CH=CH-CO-OCH ₃	< 5/95	57
1a	OC ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N-CH=CH-CO-OC ₂ H ₅	< 5/95	55

^a Z/E-Verhältnis, das bei Katalyse mit Säuren oder Lewis-Säuren bestimmt wurde.

Addukte **2** von Halogenwasserstoffsäuren, Alkoholen und Aminen keine Gültigkeit haben, da keine Sechsring-Zwischenzustände des Typs **26** möglich sind.

Schema 16:

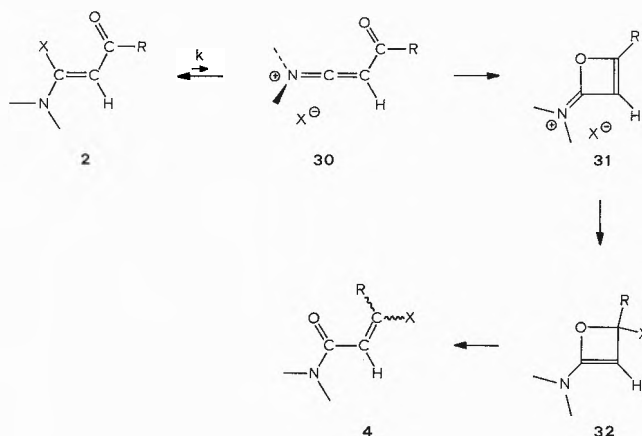


Kinetische Untersuchungen zeigen, dass die Umlagerung von 3-Chlor-3-dimethylamino-acrolein (**2**, X = Cl) in 3-Chlor-N,N-dimethyl-acrylamid durch Säuren katalysiert wird. Die Reaktion verläuft (in Gegenwart von Säurespuren) pseudoerster Ordnung, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Solvenspolarität stark zunimmt. Aus Markierungsversuchen (Schema 16) geht hervor, dass das Carbonyl-C-Atom von **2** nach der Umlagerung in Stellung 3 sitzt [66, 67]. Alle Befunde stützen den in Schema 17 wiedergegebenen Reaktionsverlauf: Geschwindigkeitsbestimmender Schritt dürfte die Ablösung von Chlorid aus dem Michael-Addukt **2** sein, die durch Säuren oder Lewis-Säuren gefördert wird. Das intermediär gebildete Vinylkation **30** lagert sich ins Immoniumoxeten **31** um. Wiedereintritt des Substituenten X und Ringöffnung des ohne Zweifel sehr reaktiven Oxetens **32** führt zu 3-X-acrylsäureamid **4**. Somit besteht die Umlagerung für X = Cl in einem Platzabtausch von Chlor und Sauerstoff, wobei der Katalysator den Austritt von Chlor (**2** → **30**) ermöglicht^{6,7} [66, 67].

⁶ Ein ähnlicher Mechanismus wird neuerdings von Roedig [37] auch für die unter wesentlich drastischeren Bedingungen ablaufende Umlagerung von halogenierten Propenalen des Typs **19** diskutiert.

⁷ Zur Erklärung der aus 3-Alkoxy-3-dialkylamino-acroleinen gebildeten 3-Dialkylamino-acrylsäureester muss angenommen werden, dass das Oxeten **32** für R = H eine 1,3-H-Verschiebung eingeht [66].

Schema 17:



7. Anwendung aktivierter Enolester zur Synthese von Amid und Peptiden

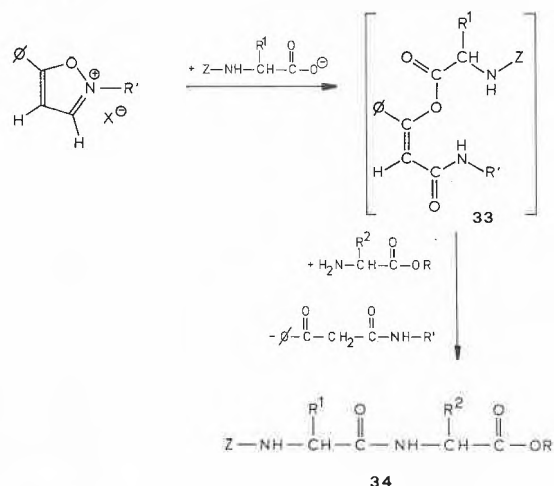
7.1. Einleitung

Die Umsetzung von Push-Pull-Acetylenen mit einfachen und polyfunktionellen Carbonsäuren führt nach Schema 13 mit annähernd quantitativer Ausbeute und hoher Stereoselektivität zu Enolestern der Struktur **3**.

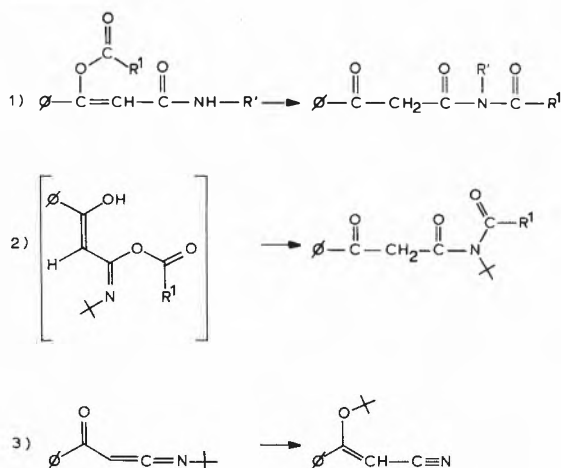
Aktivierte Ester haben in den letzten Jahren zur Synthese von Peptiden grosse Bedeutung erlangt [68]. Enolester des Typs **3** spielen bei der von Woodward, Olofson und Mayer [69, 70] entwickelten und später von Woodman weiter untersuchten Peptidsynthese über Isoxazoliumsalze eine Rolle [71–73]. Das in Schema 18 skizzierte Verfahren zeichnet sich durch eine beträchtliche Anwendungsbreite, milde Reaktionsbedingungen und nur geringe Racemisierung aus. Allerdings lassen sich Nebenreaktionen nicht immer vermeiden, sie sind vor allem auf die sekundäre Säureamidgruppe des Enolesters **33** bzw. auf die intermediär gebildeten Acylketenimine zurückzuführen (Schema 18, [74, 75]).

Auch Inamine sind von Viehe et al. zur Peptidsynthese herangezogen worden [76] (Schema 19). Auf Grund ihrer grossen Reaktionsfähigkeit haben sich Inamine als ausgezeichnete Anhydrierungsmittel bewährt [17]. Sie sind in der Lage, Carbonsäuren unter milden Be-

Schema 18:



Nebenreaktionen

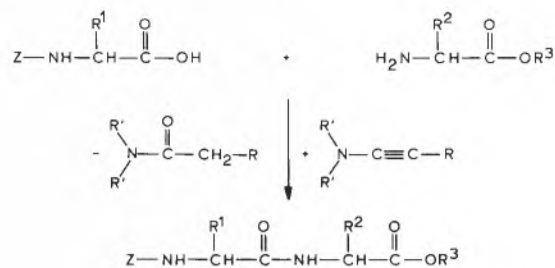


Woodward, Olofson, Mayer und Woodman

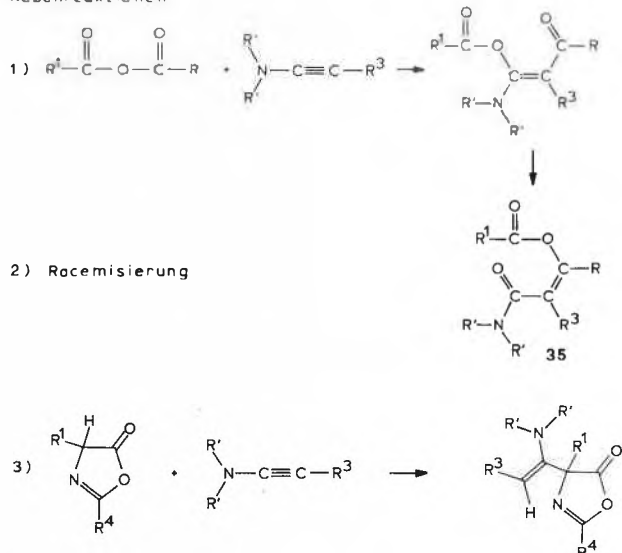
dingungen in Anhydride, Amide und Ester umzuwandeln und übertreffen die Carbodiimide in ihrer Wirkung.

Leider ist mit der erhöhten Reaktivität der Inamine eine geringere Selektivität sowie die Gefahr von Folge- oder Nebenreaktionen verbunden, die vor allem durch *Steglich* aufgeklärt wurden [19] (Schema 19). Bei exaktem Einhalten der Vorschriften (Vermeidung von Inamin-Überschuss!) kann z.B. die Racemisierung meist in Grenzen gehalten werden, doch sind nach *Weyand* [77] «Inamine zur racemisierungsfreien Verknüpfung von optisch aktiven N-geschützten Peptiden mit Aminosäureestern noch weniger geeignet als Dicyclohexylcarbodiimid».

Peptidsynthesen mittels *Push-Pull-Acetylenen* könnten im Vergleich zu den Verfahren von *Woodward* und *Viehe* grosse Vorteile aufweisen: Inamin-carbonylverbindungen **1** zeichnen sich im Vergleich zu Inaminen durch eine geringere Basizität sowie eine ausgeprägte Selektivität aus. Durch Addition von Aminosäuren an 4-Dialkylamino-butanone werden Enolester **3** mit tertiärer Amidfunktion erhalten, so dass die für Isoxazo-

Schema 19^a:

Nebenreaktionen



Viehe und Steglich

liumsalze bekannten Nebenreaktionen nicht zu erwarten sind.

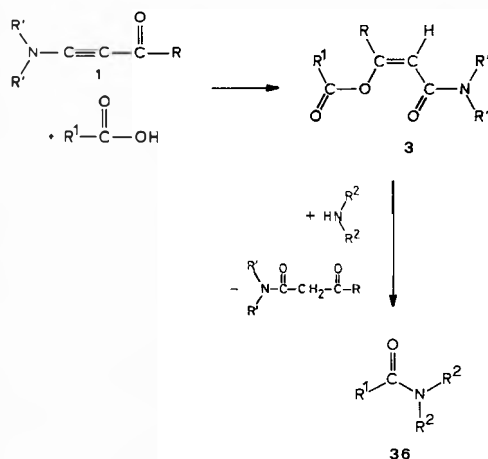
Obwohl ein erster Versuch von *Steglich* zur Verwendung eines hochsubstituerten Enolesters des Typs **35** in der Peptidsynthese fehlgeschlagen war [19, 78], schien uns die Anwendung von Push-Pull-Acetylenen in der Peptidsynthese erfolversprechend zu sein. Unabhängig von uns [79, 80] unternahm in letzter Zeit auch *H.-J. Gais* [81] erfolgreiche Versuche zur Anwendung von 4-Dimethylamino-3-butan-2-on (**1c**) [2] in der Peptidsynthese.

^a Die in *Nebenreaktion 1* gebildeten Enolester **35**, die im Vergleich zu den Enolestern **3** einen zusätzlichen Rest R^3 enthalten, eignen sich selbst für $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ nicht mehr zur Peptidsynthese [19].

^b Die Umsetzung von Inaminen mit Carbonsäuren führt zunächst zu dem zu **3** analogen Enolester ($\text{R} = \text{Alkyl}$ statt $\text{CO}-\text{R}$), der aber im Gegensatz zu **3** mit weiterer Carbonsäure zum sym. Anhydrid reagiert. Sowohl der primär gebildete Enolester wie auch das sym. Anhydrid können mit der Aminogruppe der zweiten Aminosäure zum Dipeptid reagieren.

7.2. Synthese von Säureamiden mittels Push-Pull-Acetylenen

Schema 20:



Mit der Synthese neuer stabiler Push-Pull-Acetylene wurden eine Reihe potentieller Peptidreagenzien zugänglich, die es erlaubten, sowohl die Reaktivität des Acetylen 1 wie auch der daraus bereiteten Enolester 3 zu steuern [40].

Bereits erste Versuche zur Verknüpfung von Carbonsäuren und Aminen zeigten, dass Push-Pull-Acetylene 1 als Dehydratisierungsmittel sehr geeignet sind [82]: In allen untersuchten Fällen (Tabelle 3) gewinnt man Säureamide in einer einfachen Eintopfreaktion mit ausgezeichneten Ausbeuten (Ausnahme: Bernsteinsäure¹⁰ [83, 84]). Da die für Inamine typischen Nebenreaktionen (vgl. Schema 19 [19]) unterbleiben, sind die Reaktionsbedingungen unkritisch.

Beispielsweise kann das Acetylen 1 auch vorgelegt oder im Überschuss eingesetzt werden, was bei Inaminen nicht statthaft ist [19]. Trotz erhöhter Selektivität können schonende Bedingungen eingehalten werden. Untersuchungen mit α,β -ungesättigten Säuren lehren, dass

Tabelle 3: Mittels Push-Pull-Acetylenen synthetisierte Säureamide 36.

Acetylen	Amid 36	Ausbeute (%)
1m	CH ₃ -CO-N(C ₂ H ₅) ₂	94
1c	CH ₃ -CO-NH-i-C ₃ H ₇	95
1c	CH ₃ -CH ₂ -CO-N(C ₂ H ₅) ₂	89
1c	CH ₃ -CH ₂ -CO-NH-i-C ₃ H ₇	92
1c	H ₂ C=CH-CO-N(C ₂ H ₅) ₂	87
1d	H ₂ C=CH-CO-NH-i-C ₃ H ₇	88
1d	(E) CH ₃ -CH=CH-CO-N(C ₂ H ₅) ₂	95
1d	(E) CH ₃ -CH=CH-CO-NH-i-C ₃ H ₇	89
1d	H-C≡C-CO-NH-i-C ₃ H ₇	89
1d	(C ₂ H ₅) ₂ N-CO-CH ₂ -CH ₂ -CO-N(C ₂ H ₅) ₂	73 ¹⁰

¹⁰ Bei der Verknüpfung von Bernsteinsäure wird die Ausbeute durch innermolekulare Umacylierung des zunächst gebildeten Monoenolesters herabgesetzt, wobei Bernsteinsäureanhydrid entsteht. Im Gegensatz dazu zeigen Enolester von Monocarbonsäuren keine Tendenz zur Bildung von Anhydriden.

das Amin den aus 1 und der Carbonsäure gebildeten Enolester 3 unter Umacylierung angreift, während die als Konkurrenzreaktion denkbare Michael-Addition nicht beobachtet wird. Von Interesse ist ferner die Tatsache, dass sich die Enolester 3 unter Normalbedingungen¹⁰ weder mit Carbonsäuren zu Anhydriden, noch mit Alkoholen zu Estern umsetzen lassen [84].

7.3. Synthese von Peptiden mittels Push-Pull-Acetylenen

Die ausgeprägte Selektivität der Enolester 3 gegenüber Aminogruppen sowie das fast völlige Ausbleiben der bei Inaminen beobachteten Nebenreaktionen erhöht den Wert von Push-Pull-Acetylenen als Peptidreagenzien. Zur Peptidsynthese kann prinzipiell bereits 4-Dimethylamino-butanon (1c) dienen [81], doch ist die Verbindung bei Raumtemperatur nicht sehr beständig. Deshalb wurden in letzter Zeit einige neue, wesentlich stabilere Push-Pull-Acetylene hergestellt [40], deren Reaktivität in Grenzen beeinflusst werden kann. Besonders günstige Eigenschaften weist das stabile, kristalline 1-(4-Chlorphenyl)-3-(4'-methyl-1'-piperazinyl)-2-propin-1-on 1m auf. In der Tat gelingt die Verknüpfung einfacher Z-geschützter Aminosäuren mit Aminosäureestern mittels 1m glatt und problemlos (Tabelle 4, auf der gegenüberliegenden Seite).

Normalerweise beträgt die Reaktionszeit zur Umsetzung der Carboxyl-Komponente mit dem Acetylen 1 bei 20° in CH₂Cl₂ (= t₁) rund 2 Stunden, dagegen für die Umsetzung des Enolesters 3 mit der Amin-Komponente (= t₂) rund 12 Stunden. Zur Verknüpfung sterisch gehinderter Aminosäureester bzw. von Peptid-Teilsequenzen empfiehlt sich eine polarimetrische Kontrolle des Umsatzes.

Die wichtigste Anwendung von Push-Pull-Acetylenen dürfte die *Verknüpfung polyfunktioneller Aminosäuren* sein: Einmal bevorzugen die Acetylene 1 bei der Konkurrenz zwischen COOH, OH, SH und NH₂ sehr selektiv die Carboxylgruppe [64], was zur Peptidsynthese von Aminosäuren herangezogen werden kann, deren *Carboxylkomponente* mehrere funktionelle Gruppen trägt. [81, 1] (Tabelle 5).

Tabelle 5: Peptidester aus Aminosäuren mit polyfunktionellen Carboxyl-Komponenten [81].

Acetylen	Peptidester ¹¹	Ausbeute
1c	Boc-Tyr-Gly-OEt	97
1c	Boc-Ser-Gly-OEt	97
1c	Z-Hyp-Gly-OEt	94
1c	Z-Hyp-Leu-OMe	96
1c	Ac-Cys-Gly-OMe	87
1c	Ac-Cys-Leu-OMe	93
1c	Z-Gln-Leu-OMe	93
1c	Boc-Asn-Leu-OMe	91
1c	Z-Gly-Met-Gly-OEt	97

Sodann reagieren die Enolester 3 sehr selektiv mit Aminogruppen, während die Reaktion mit COOH, OH,

Tabelle 4: Synthese einfacher Peptidester mittels **1m** [1].

1	Peptidester ¹¹	Rohprodukt		Reinprodukt	
		%	Smp.	%	Smp.
1m	Z-Ala-Gly-OMe	97	94–96	91	96
1m	Z-Ala-Val-OMe	98	79–83	84	83,5
1m	Z-Ala-Phe-OMe	97	97–100	88	99
1m	Z-Leu-Ala-OMe	98	77	77	94
1m	Z-Gly-Val-OMe	97	ölig		
1m	Z-Ile-Ile-OCH ₂ Ph	87	119	75	122
1m	Z-Gly-Phe-Gly-OEt	98	114,5–116	90	116,5–117
1m	Z-Leu-Ala-Gly-Val-OMe	98	154–156	82	158–160
1m	Z-Asp(O-t-Bu)-Phe-Val-OMe	97	115–117	85	119

¹¹ Es wurden stets L-Aminosäuren eingesetzt.

SH (oder schwach nucleophilen NH-Gruppen) unter Normalbedingungen kaum möglich ist [85]. Dies kann ebenso zur Verknüpfung von Aminosäuren benutzt werden, deren *Amin-Komponente* mehrere funktionelle Gruppen trägt (Tabelle 6) [1]. So kann Cystein ohne Schutz der SH-Funktion eingesetzt werden, ebenso reagiert Histidin sehr selektiv mit der nucleophileren 2-Aminogruppe.

Tabelle 6: Peptidester aus Aminosäuren mit polyfunktionellen Amin-Komponenten [1].

Acetylen	Peptidester ¹¹	Ausbeute roh (%)	Ausbeute rein (%)
1e	Z-Ala-Ser-OMe	83,5	79
1m	Z-Ala-Ser-OMe	98	90
1m	Z-Ala-Tyr-OMe	99	91
1m	Z-Ala-4-Hyp-OMe	98	(ölig)
1m	Z-Ala-Met-OMe	100	85
1m	Z-Ala-Cys-OMe	95	81
1n	Z-Ala-His-OMe	95	80

Schliesslich sind nach der neuen Methode bereits einige Tri- und Tetrapeptidester hergestellt worden [1, 81]. Kontrollen mittels verschiedener Racemisierungstests zeigen, dass die Peptidsynthese über Push-Pull-Acetylene sehr schonend und weitgehend racemisierungsfrei abläuft.

7.4. Schlussbemerkungen

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass *Push-Pull*-Acetylene sehr schonende und vielseitig anwendbare Peptidreagenzien sind. Im Vergleich zu *Inaminen* [76, 77] reagieren die Inamin-carbonylverbindungen **1** bei der Peptidsynthese sehr viel selektiver und weitgehend racemisierungsfrei. Verschiedene Folge- und Nebenreaktionen sowohl der Inamine wie auch der daraus bereiteten Enolester [19, 77] werden nicht beobachtet. – Auch im Vergleich zur Peptidsynthese über *Isoxazoliumsalze* [69, 70] sind Vorteile unverkennbar, indem die Enolester **3** (im Gegensatz zu den Enolestern **33**) eine tertiäre Säureamidfunktion enthalten, die nicht zu Nebenreaktionen befähigt ist.

Die ausgeprägte Selektivität der Acetylene **1** gegenüber Carboxylgruppen sowie der Enolester **3** gegenüber

Aminofunktionen führt dazu, dass Aminosäuren mit weiteren funktionellen Gruppen problemlos verknüpft werden können. Ferner bietet sich die Möglichkeit zur Peptidsynthese in wasserhaltigen Lösungsmitteln oder in Wasser an [1].

Die höhere Selektivität der *Push-Pull*-Acetylene verglichen mit vielen andern Peptid-Reagenzien hat erhebliche Vorteile, führt aber auch zu einer geringeren Reaktivität, insbesondere der Enolester **3**. Der Geschwindigkeitsabfall der Umsetzung der Enolester **3** könnte bei der Verknüpfung längerer Peptid-Teilsequenzen zu einem limitierenden Faktor werden.

Anstoss zu den ersten Versuchen mit *Push-Pull*-Acetylenen gab ein Studienaufenthalt von M. N. an der TH Darmstadt (1966–68). Wir danken Herrn Prof. *Hafner* für anregende Diskussionen während des Studienaufenthalts. Die vorliegenden eigenen Arbeiten zur Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate (Projekte Nr. 2.333–0.70 und 2.611–0.72) sowie zur Synthese von Amiden und Peptiden (Projekte Nr. 2.108–0.74 und 2.517–0.76) wurden durch den «Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung» unterstützt, dem wir zu grossem Dank verpflichtet sind. Unser besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern, die sehr wesentlich zur Lösung der in diesem Artikel diskutierten Fragen beigetragen haben. Es sind dies die Herren Dr. *G. Bart*, Dr. *H.-P. Fahrni*, *B. Hurni*, Dr. *U. Lienhard* und Dr. *A. Niederhauser*.

Literaturverzeichnis

- 1 *M. Neuenschwander, H.-P. Fahrni und U. Lienhard*: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2437.
- 2 *K. Hafner und M. Neuenschwander*: *Angew. Chem.* 80 (1968) 443; *Angew. Chem. Internat. Edit.* 7 (1968) 459.
- 3 *M. Neuenschwander und A. Niederhauser*: *Chimia* 22 (1968) 491; *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 519.
- 4 *M. Neuenschwander und K. Hafner*: *Angew. Chem.* 80 (1968) 444; *Angew. Chem. Internat. Edit.* 7 (1968) 460.
- 5 *O. Mumm*: Dissertation, Kiel (1902); *L. Claisen*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 42 (1909) 59.
- 6 *O. Mumm und G. Münchmeyer*: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 43 (1910) 3335; *ibid.* 43 (1910) 3345.
- 7 *O. Mumm und C. Bergell*: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45 (1912) 3040, *ibid.* 45 (1912) 3149.
- 8 *A. Knust und O. Mumm*: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 50 (1917) 563.
- 9 *O. Mumm und H. Hornhardt*: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 70 (1937) 1930.
- 10 *R. B. Woodward und R. A. Olofson*: *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1007.

- 11 R.B. Woodward und R.A. Olofson: Tetrahedron Suppl. Nr. 7 (1966) 415.
- 12 D.J. Woodman: Dissertation, Harvard (1965).
- 13 D.G. Kundiger und G.F. Morris: J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 5988.
- 14 C. Raulet und E. Levas: Bull. Soc. Chim. France 1963, 2139.
- 15 H.G. Viehe, R. Buijle, R. Fuks, R. Merényi und J.M.F. Oth: Angew. Chem. 79 (1967) 53.
- 16 H.G. Viehe: Angew. Chem. 79 (1967) 744.
- 17 H.G. Viehe: Ynamines, in Chemistry of Acetylenic Compounds, Marcel Dekker, New York (1968).
- 18 F. Weygand, W. Steglich, W. König und G. Höfle: zitiert in H.G. Viehe, Angew. Chem. 79 (1967) 744.
- 19 W. Steglich, G. Höfle, W. König und F. Weygand: Chem. Ber. 101 (1968) 308.
- 20 A. Roedig, G. Märkl und S. Schödel: Angew. Chem. 69 (1957) 240.
- 21 A. Roedig und G. Märkl: Liebigs Ann. Chem. 659 (1962) 1.
- 22 A. Roedig, H.G. Kleppe, G. Märkl und M. Schlosser: Chem. Ber. 102 (1969) 1610.
- 23 A. Roedig, F. Frank und G. Röbbke: Liebigs Ann. Chem. 1974, 630.
- 24 A. Roedig, F. Frank und M. Försch: Chem. Ber. 108 (1975) 3309.
- 25 A. Roedig, K. Fleischmann, F. Frank und R. Rettenberger: Liebigs Ann. Chem. 1977, 2091.
- 26 A. Roedig, R. Kohlaupt und G. Märkl: Chem. Ber. 99 (1966) 698.
- 27 A. Roedig, H.-G. Kleppe und G. Märkl: Liebigs Ann. Chem. 692 (1966) 74.
- 28 A. Roedig, G. Märkl, W. Ruch, H.-G. Kleppe, R. Kohlaupt und H. Schaller: Liebigs Ann. Chem. 692 (1966) 83.
- 29 A. Roedig, G. Märkl und W. Ruch: Liebigs Ann. Chem. 730 (1969) 47.
- 30 A. Roedig und W. Ruch: Liebigs Ann. Chem. 730 (1969) 57.
- 31 A. Roedig, J. Hilberth und H.A. Renk: Liebigs Ann. Chem. 1975, 2251.
- 32 A. Roedig, H. Göpfert und H.A. Renk: Chem. Ber. 111 (1978) 860.
- 33 A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlaupt und M. Schlosser: Chem. Ber. 100 (1967) 2730.
- 34 A. Roedig, H.-A. Renk, V. Schaal und D. Scheutzow: Chem. Ber. 107 (1974) 1136.
- 35 A. Roedig, H.-A. Renk, M. Schlosser und T. Neukam: Liebigs Ann. Chem. 1974, 1206.
- 36 A. Roedig, G. Märkl und H. Schaller: Chem. Ber. 103 (1970) 1011.
- 37 A. Roedig, B. Heinrich und D. Kubin: Liebigs Ann. Chem. 754 (1971) 35.
- 38 H.-J. Gais, K. Hafner und M. Neuenschwander: Topics in Current Chemistry, in Vorbereitung.
- 39 H.-J. Gais, K. Hafner und M. Neuenschwander: Helv. Chim. Acta 52 (1969) 2641.
- 40 U. Lienhard, H.-P. Fahrni und M. Neuenschwander: Helv. Chim. Acta 61 (1978) 1609.
- 41 R. Buijle und H.G. Viehe: Tetrahedron 25 (1969) 3447.
- 42 J. Ficini und A. Duréault: C.R. Acad. Sci. Paris 273 (1971) 289.
- 43 M.E. Kuehne und P.J. Sheeran: J. Org. Chemistry 33 (1968) 4406.
- 44 J. Ficini: Tetrahedron 32 (1976) 1449.
- 45 M.E. Kuehne und H. Linde: J. Org. Chemistry 37 (1972) 1846.
- 46 G. Himbert und M. Regitz: Synthesis 1972, 571.
- 47 G. Himbert: Angew. Chem. 91, 432 (1979); Angew. Chem. internat. Edit. 18 (1979) 405.
- 48 T. Sasaki und A. Kojima: J. Chem. Soc. (C) 1970, 476.
- 49 B.I. Ionin und A.A. Petrov: Zh. Obshch. Khim 35 (1965) 2255; Chem. Abstr. 64 (1966) 11240a.
- 50 H.G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper und D. Lach: Angew. Chem. 85 (1973) 581.
- 51 B. Cailloux, P. George, F. Tataruch, Z. Janousek und H.G. Viehe: Chimia 30 (1976) 387.
- 52 M. Neuenschwander und U. Stämpfli: unveröffentlicht.
- 53 C. Barnett, D. Lloyd, D.R. Marshall und L.A. Mulligan: J. Chem. Soc. (B) 1971, 1529.
- 54 C. Barnett, D.R. Marshall und D. Lloyd: J. Chem. Soc. Perkin II, 1975, 325.
- 55 D. Lloyd: persönliche Mitteilung.
- 56 D. Bürgi, A. Sterchi und M. Neuenschwander: Helv. Chim. Acta 60 (1977) 2195.
- 57 G. Rihs, A. Niederhauser, A. Sterchi und M. Neuenschwander: Chimia 30 (1976) 52.
- 58 C. Rentsch, M. Slongo, W. Stadelmann und M. Neuenschwander: Chimia 27 (1973) 70.
- 59 A. Niederhauser, A. Frey und M. Neuenschwander: Helv. Chim. Acta 56 (1973) 944.
- 60 M. Neuenschwander und P. Bigler: Helv. Chim. Acta 56 (1973) 959.
- 61 M. Neuenschwander und A. Niederhauser: Chimia 25 (1971) 122.
- 62 A. Niederhauser und M. Neuenschwander: Helv. Chim. Acta 56 (1973) 1331.
- 63 A. Niederhauser und M. Neuenschwander: Helv. Chim. Acta 56 (1973) 1318.
- 64 H.-J. Gais und T. Lied: Angew. Chem. 90 (1978) 283.
- 65 M. Neuenschwander, G. Bart und A. Niederhauser: Chimia 27 (1973) 73.
- 66 A. Niederhauser, G. Bart und M. Neuenschwander: Helv. Chim. Acta 56 (1973) 2427.
- 67 M. Neuenschwander und A. Niederhauser: Chimia 27 (1973) 379.
- 68 H.D. Jakubke und H. Jeschkeit: Aminosäuren, Peptide, Proteine, Akademie-Verlag, Berlin (1973); dort weitere Zitate.
- 69 R.B. Woodward, R.A. Olofson und H. Mayer: J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 1010.
- 70 R.B. Woodward, R.A. Olofson und H. Mayer: Tetrahedron Suppl. Nr. 8 (1966) 321.
- 71 R.B. Woodward, D.J. Woodman und Y. Kobayashi: J. Org. Chemistry 32 (1967) 388.
- 72 R.B. Woodward und D.J. Woodman: J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 1371.
- 73 D.J. Woodman: J. Org. Chemistry 33 (1968) 2397.
- 74 D.J. Woodman und A.I. Davidson: J. Org. Chemistry 35 (1970) 83.
- 75 D.J. Woodman und A.I. Davidson: J. Org. Chemistry 38 (1973) 4288.
- 76 R. Buyle und H.G. Viehe: Angew. Chem. 76 (1964) 572.
- 77 F. Weygand, W. König, R. Buyle und H.G. Viehe: Chem. Ber. 98 (1965) 3632.
- 78 W. Steglich: persönliche Mitteilung vom 21.8.78.
- 79 U. Lienhard: Dissertation, Bern (1977).
- 80 H.-P. Fahrni: Dissertation, Bern (1977).
- 81 H.-J. Gais: Angew. Chem. 90 (1978) 625.
- 82 B. Hurni: Diplomarbeit, Bern (1973).
- 83 M. Neuenschwander, U. Lienhard, H.-P. Fahrni und B. Hurni: Chimia 32 (1978) 212.
- 84 M. Neuenschwander, U. Lienhard, H.-P. Fahrni und B. Hurni: Helv. Chim. Acta 61 (1978) 2428.
- 85 M. Neuenschwander, H.-P. Fahrni und U. Lienhard: Chimia 32 (1978) 214.

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.

High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Naphtholsulfonic Acids

Luca Rossinelli, Hans Thies and Werner Richarz **

Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Dept. of Industrial and Engineering Chemistry, CH-8092 Zurich (Switzerland)

Abstract

A HPLC-method for the quantitative analysis of mixed solutions of 2-naphthol-5,7-disulfonic acid and 2-naphthol-7-sulfonic acid was developed. A complete reproducible separation of these compounds in a very short time could be reached by using a reversed-phase column.

Introduction

Naphtholsulfonic acids are manufactured in large quantities as intermediates for the synthesis of azo dyes. Only few methods are known to carry out the analysis of mixtures of sulfonic acids by high-performance liquid chromatography (HPLC) [1-3]; usually ion-exchangers are used as column packings to separate such mixtures. This paper deals with the separation and quantitative determination of two naphtholsulfonic acids (2-naphthol-5,7-disulfonic acid and 2-naphthol-7-sulfonic acid) in aqueous solution on a reversed-phase column packing.

Experimental

Materials

2-naphthol-7-sulfonic acid was recrystallized twice from water and once from ethanol; 2-naphthol-5,7-disulfonic acid and 2-naphthalenesulfonic acid (the latter to be used as internal standard, see following section) were recrystallized three times from water. Thin-layer chromatographic analysis of each of the sulfonic acids showed the content of aromatic byproducts to be less than 0.5%. The sodium salts of the sulfonic acids were used for the analysis tests; distilled water and reagent grade organic solvents were used for the mobile phases.

Equipment

The liquid chromatograph consisted of a diaphragm reciprocating pump (Orlita DMP), a capillary tubing followed by a Bourdon-tube as a pulse-dampening device, a pre-column (25 cm $\times$ 5 mm) filled with Cellite® for the filtration of the mobile phase, an injection port, the separating column (25 cm $\times$ 7 mm) and a spectrophotometer (Perkin-Elmer LC 55) as detector. The separating column was slurry-packed with μ -Bondapak® C 18 (fully porous particles with a chemically bonded layer of octadecylsilane). The analysis samples (1.5 μ l) were injected with a microsyringe.

Results

As the naphtholsulfonates are only weakly retained onto the lipophilic stationary phase, we attempted the

use of strongly polar solvent systems as mobile phases. A complete separation of the two naphtholsulfonates in a very short time (less than 5 min) was obtained using a methanol-water mixture (10% methanol). The chro-

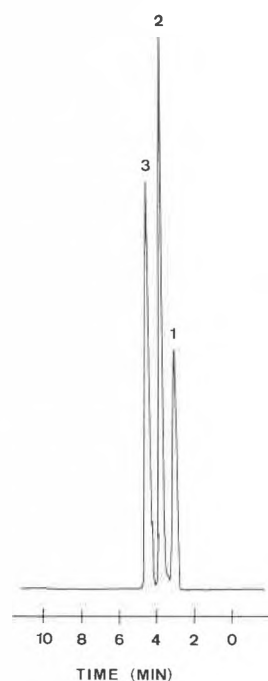


Fig. 1: Separation of the sodium sulfonates on μ -Bondapak C 18. Mobile phase, water/methanol (9/1); flow rate, 1.2 cm³/min; pressure, 25 bar; detection, UV at 228 nm.

- (1) 2-naphthol-5,7-disulfonate
- (2) 2-naphthol-7-sulfonate
- (3) 2-naphthalenesulfonate

matograms were evaluated quantitatively by the internal standard technique [4]. Several carboxylic acids were first tested as standards, but they had to be discarded since they showed serious band broadening and/or tailing. Good results were obtained by using sodium 2-naphthalenesulfonate: Fig. 1 shows the chromatogram of a solution of 2-naphthol-5,7-disulfonate (0.13 mg/cm³, peak 1), 2-naphthol-7-sulfonate (0.13 mg/cm³, peak 2) and 2-naphthalenesulfonate (0.12 mg/cm³, peak 3). As all three compounds were eluted close to each other with high symmetrical peaks, the peak-height ratios were measured for the quantitation of the chromatograms; the content of naphtholsulfonate

* Received October 10, 1979

** Author to which correspondence should be addressed.

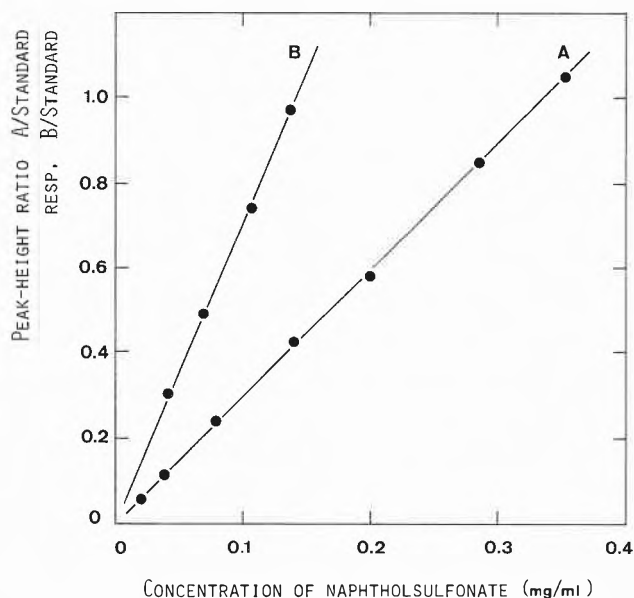


Fig. 2: Calibration curves for 2-naphthol-5,7-disulfonate (A) and for 2-naphthol-7-sulfonate (B).

was determined from corresponding calibration curves (Fig. 2). This method proved to be rather unsensitive to the variations which occur when injecting the samples by hand with a microsyringe; the analysis of 4 samples with a content of 0.16 mg/cm^3 2-naphthol-7-sulfonate showed a standard deviation $\sigma = 1.9\%$.

Acknowledgement

The authors wish to thank Dr. J. Schreiber for his advice during this work.

References

- 1 J.N. Done, J.H. Knox and J. Loheac: Applications of High-speed Liquid Chromatography, John Wiley & Sons, London, New York, Sydney, Toronto, 1974, pp. 91-97.
- 2 J. Churacek: J. Chromatogr. Libr., 3 (1975) 927.
- 3 H. Bretscher, G. Eigenmann and E. Plattner: Chimia, 32 (1978) 180.
- 4 L.R. Snyder and J.J. Kirkland: Introduction to Modern Liquid Chromatography, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, pp. 440-444.

Selective Transport, Coupled to a Counterflow of Protons, of Ions Across Neutral Carrier Membranes*

W.E. Morf, S. Arvanitis and W. Simon**

Department of Organic Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, Switzerland

Abstract

Neutral carrier membranes can transport ions with high selectivity. A specific transport of calcium ions under zero-current conditions has been realized by adding proton carriers to the membrane phase and exposing it to a pH gradient. The reported experimental results are in accord with a simple theory.

Neutral ionophores such as valinomycin [1, 2] have been reported to selectively complex ions and to transport them across natural membranes [3], artificial bilayers [4], or bulk membranes [5] when a transmembrane potential gradient is applied. Similar behavior is observed for a series of synthetic ionophores of various selectivities [5, 6]. This was confirmed by electrodialysis experiments on carrier membrane cells where, as a rule, the most preferred cation is transported with a transference number of close to unity [5]. The fact that the total electrical current is carried by complexes of this ion documents the highly selective nature of this cation transport.

Antibiotics of the monensin/nigericin group [1] undergo deprotonation at pH values in the physiological

range and therefore constitute electrically charged ligands. Metal ions having been complexed can easily be carried across membranes by a direct coupling of their flux to a counterflux of protons induced by a transmembrane pH gradient [7]. The same mechanism of zero-current ion transport is not possible for uncoupled neutral carrier membrane systems because interactions between uncharged ionophores and hydrogen ions are virtually absent.

Here we report on neutral-carrier-mediated ion transport driven by a transmembrane pH gradient. Coupling between ion flux and driving force (pH gradient) was achieved by adding a proton carrier. This permits the whole range of ion specificity of neutral carriers to be utilized in zero-current ion transports.

To elucidate the experimental results presented in this work, we shall first discuss the simplified membrane model outlined in Fig. 1. Here it is assumed that the uptake of cations I^+ into the lipophilic membrane is facilitated by the formation of 1:n complexes with neutral carriers, IS_n^{z+} , and by subsequent association between these cationic complexes and negatively charged ligands R^- . The species IS_nR_z thus formed are transported across the interior of the membrane. The primary energy source for this transport under zero-

* Received October 25, 1979

** Correspondence may be addressed to: Prof. Dr. W. Simon, Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich

current conditions comes from the simultaneous countertransport of a second sort of ions J^+ (e.g. protons being driven by a pH gradient) which are carried through the barrier as complexes JR . Since there exists a closed-circuit flux of the carriers S and R^- (e.g. proton carriers) within the membrane, the net transport of ions I^{z+} is finally coupled to the facilitated diffusion of species J^+ .

The countertransport system shown schematically in Fig. 1 is similar to the membrane systems reported by Cussler et al. [7] and others [8], except that here neutral carriers are introduced as the cation-specific principles. In fact, the theoretical description of the ion fluxes turns out to be basically the same as was set forth by Cussler's group [7] (for $z = 1$ and $n = 0$) and was extended by Erne et al. [8]. The only formal difference consists in that here the distribution of the cations I^{z+} across the membrane/solution interfaces will be characterized by a complex distribution parameter, $K_i = \beta_{is} c_s^n k_i$, where β_{is} is the stability constant of the complexes IS_n^{z+} , c_s the concentration of free carriers S in the membrane, and k_i the distribution coefficient of free cations I^{z+} [9]. Accepting the model assumptions specified earlier [8, 10], we obtain the following relations for the steady-state fluxes of monovalent cations ($z = 1$):

$$J_i = \frac{D c_r^{\text{tot}}}{d} \frac{a_i'}{a_i' + K_{ij} a_j'} - \frac{D c_r^{\text{tot}}}{d} \frac{a_i''}{a_i'' + K_{ij} a_j''} \quad (1)$$

$$J_j = -J_i \quad (2)$$

In Equation (1) the flux density J_i of ions I^+ across the membrane is given as a function of the ion activities a_i and a_j present in the external solutions (' resp. ', see Fig. 1). Evidently, the flux is proportional to the diffusion coefficient D , to the total concentration c_r^{tot} of anionic sites in the membrane, as well as to the reciprocal of the membrane thickness d . The factor K_{ij} can be considered to be a measure of the selectivity of the membrane for the ion J^+ relative to the ion I^+ and is given as

$$K_{ij} = \frac{K_{jr} k_j}{K_{ir} K_i} \quad (3)$$

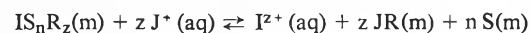
where K_{jr} is the stability constant of the complexes JR , k_j is the distribution coefficient of free cations J^+ , and K_{ir} is the equilibrium constant for the association reaction between cationic species IS_n^+ and ligands R^- . The corresponding results for a divalent-ion carrier transport system ($z = 2$) read:

$$J_i = \frac{D c_r^{\text{tot}}}{2d} \left[\sqrt{1 + \frac{1}{4} K_{ij} \frac{a_j'^2}{a_i'}} - \sqrt{\frac{1}{4} K_{ij} \frac{a_j'^2}{a_i'}} \right] - \frac{D c_r^{\text{tot}}}{2d} \left[\sqrt{1 + \frac{1}{4} K_{ij} \frac{a_j''^2}{a_i''}} - \sqrt{\frac{1}{4} K_{ij} \frac{a_j''^2}{a_i''}} \right] \quad (4)$$

$$J_j = -2 J_i \quad (5)$$

$$K_{ij} = \frac{(K_{jr} k_j)^2}{2 c_r^{\text{tot}} K_{ir} K_i} \quad (6)$$

It may be recognized that the decisive parameter K_{ij} can generally be identified with the equilibrium constant of the basic ion-exchange reaction



Accordingly, the value of K_{ij} is expected to decrease (a) with increasing selectivity of the neutral carriers S for the cations I^{z+} , and (b) with decreasing affinity of the negatively charged carriers R^- for the counterions J^+ , i.e., with decreasing pK_A value in the case of proton carriers. For an efficient ion pumping, the ligand R^- should be a relatively weak complex-former. Indeed, if the value of K_{ij} were too high, the membrane would be capable of pumping only a small number of ions. The species JR would then become predominant throughout the membrane, which, in terms of Equations (1) and (4), corresponds to the situation where $a_i' \ll K_{ij} a_j'^z$ and $a_i'' \ll K_{ij} a_j''^z$. A too low value of K_{ij} , on the other hand, would be deleterious in that the species $IS_n R_z$ would tend to predominate in the membrane. Again, this would heavily reduce the membrane-internal concentration gradients which are a prerequisite for diffusion. The predicted trends are nicely illustrated in Fig. 2 where theoretical results are given for the countertransport system $10^{-3} M I^{z+} | \text{membrane} | 10^{-3} M J^+$. The activity a_i'' on the side where the cations I^{z+} leave the carrier membrane was computed by using the conditions

$$V \frac{da_i''}{dt} = A J_i \quad (7)$$

and

$$V \frac{da_j''}{dt} = -A J_j \quad (8)$$

V is the volume of the electrolyte compartments on each side of the membrane, and A is the active area of the membrane. Fig. 2 clearly demonstrates that membrane systems of the type shown in Fig. 1 will definitely

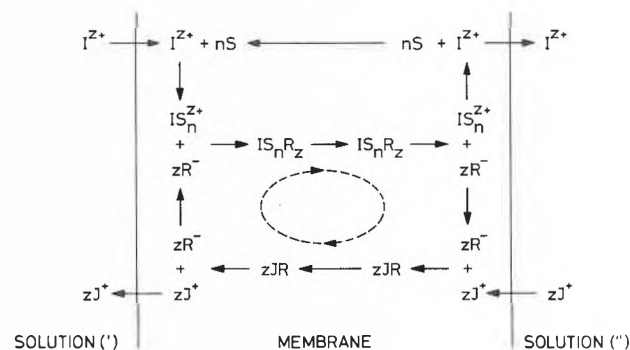
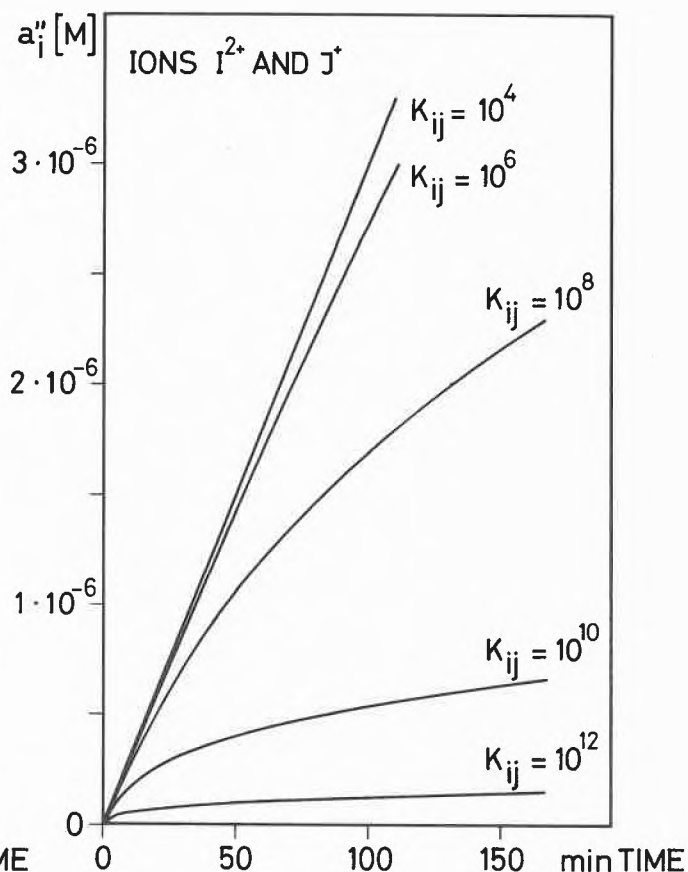
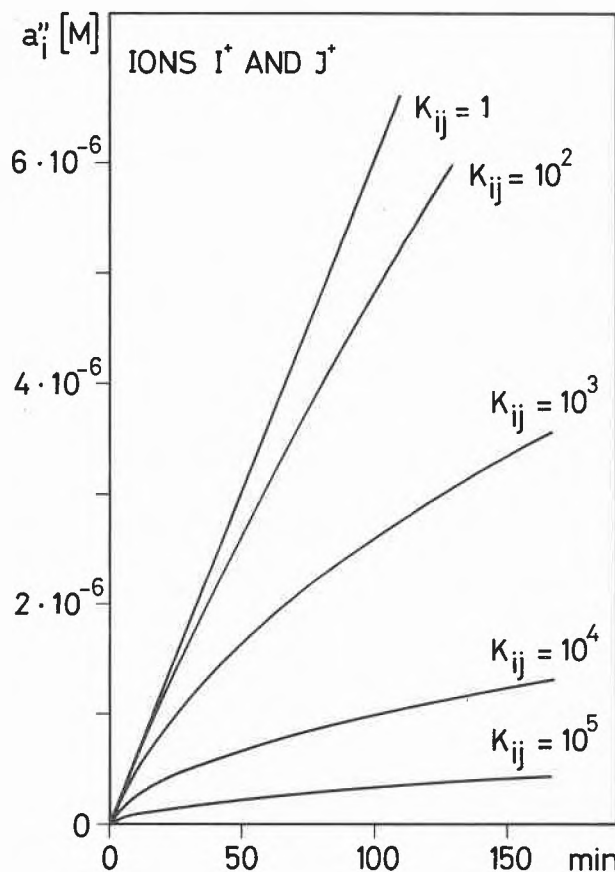
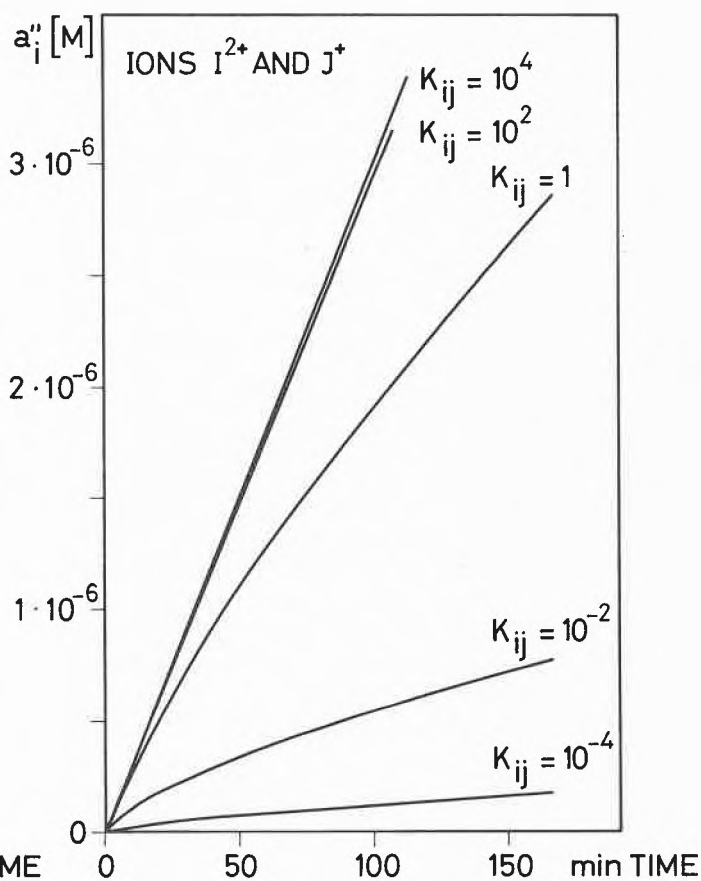
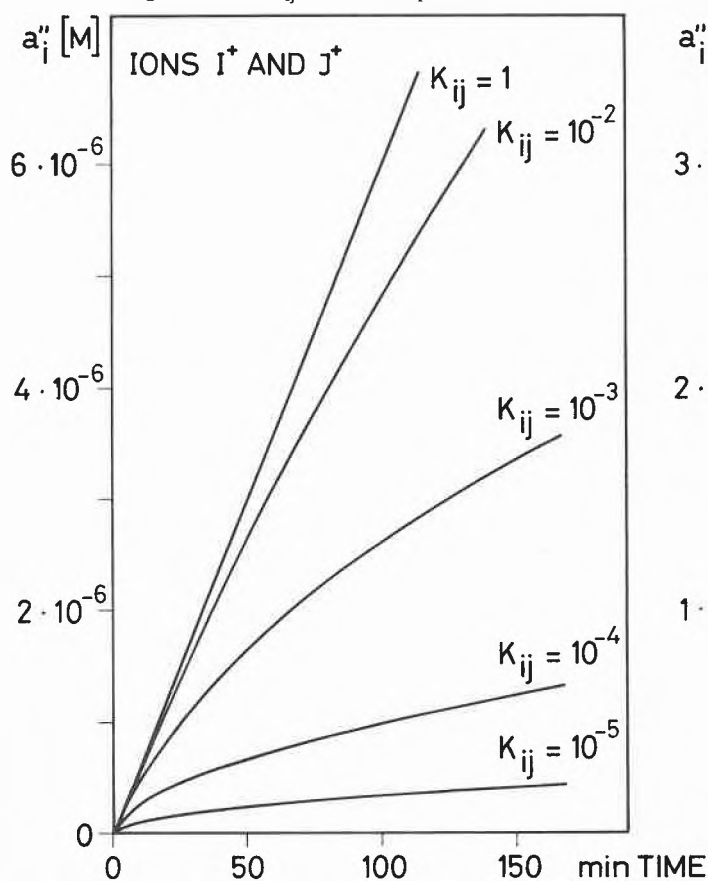


Fig. 1: Mechanism of Coupled Ion Transport Across Neutral Carrier Membranes.

a: Effect of high values of K_{ij} on the transport rate.b: Effect of low values of K_{ij} on the transport rate.

not transport large amounts of ions if the values of the parameter K_{ij} are either too high or too low. In contrast, maximal transport rates, given by $A J_i = A D c_r^{\text{tot}}/z d$ [mol s⁻¹], can be realized for intermediate values of K_{ij} .

To examine the theoretical predictions, experiments were carried out on solvent polymeric membranes containing the calcium-specific neutral carrier **1** [9] and various proton carriers (uncouplers of oxidative phosphorylation, **2–5**, or tetraphenylborate **6**, see Fig. 3). The membrane compositions were ~1 wt.-% ligand **1**, ~0.4 wt.-% of compound **2**, **3**, **4**, **5**, or **6**, ~64 wt.-% *o*-nitrophenyl octyl ether, and ~34.5 wt.-% PVC [12]. Each membrane (active area: 0.2 cm², thickness: 0.0015 cm) was interposed between two aqueous electrolyte solutions of 20 cm³ volume. One solution contained 10⁻² M CaCl₂ and 4·10⁻⁴ M KOH (pH = 10.5), and the other solution was 10⁻² M KCl and 10⁻³ M HCl (pH = 3.0). The concentrations of Ca²⁺ ions arising in the acidic solution were determined by flameless atomic absorption spectroscopy [12].

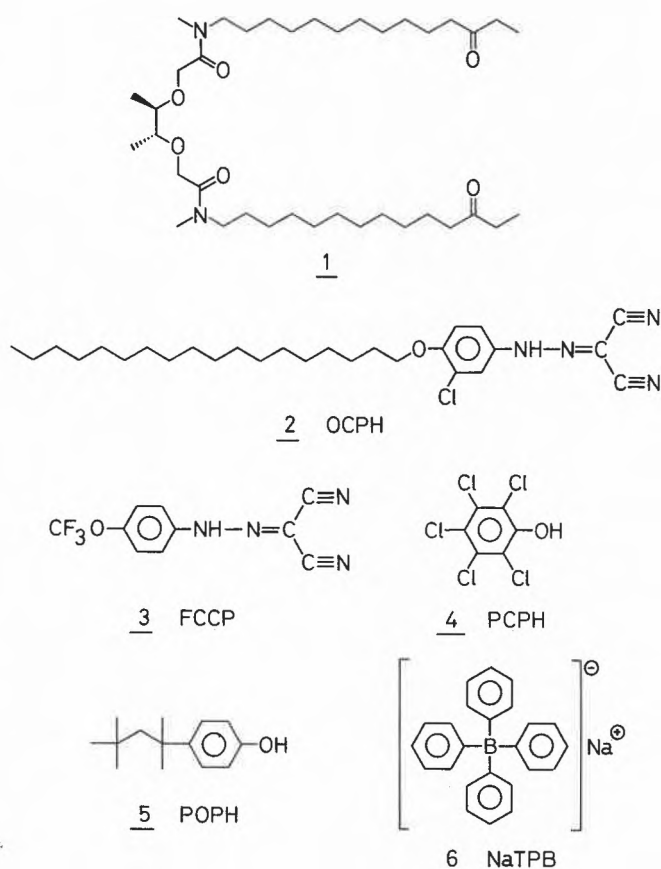


Fig. 3: Structures of the Ligands Discussed.

Fig. 2: Calculated Ion Transport for the System 10⁻³ M I^{z+} | membrane | 10⁻³ M J⁺.

The activities a_i^* were calculated as a function of the time using $A/V = 10^{-2}$ cm⁻¹, $D = 10^{-7}$ cm² sec⁻¹, $d = 10^{-3}$ cm, and $c_r^{\text{tot}} = 10^{-2}$ M [11].

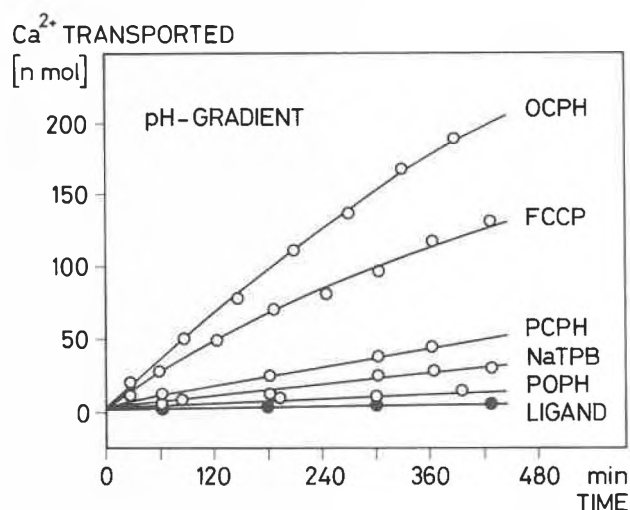


Fig. 4: Ca²⁺-Transport Induced by a pH Gradient. Results for membranes containing ligand **1** and lipophilic components **2** to **6** are indicated by open circles. Full circles denote results obtained in the presence of ligand **1** only.

Fig. 4 shows the results obtained for the different membranes. The number of nanomoles of transported Ca²⁺ ions is given as a function of the time. Evidently, the highest transport rates were achieved when the membrane contained proton carriers having a pK_A value of around 6 (OCPH: 6.1 [13], FCCP: 5.7 [14]). The use of either more basic ligands (POPH: $pK_A \approx 10.0$ [12]) or of ligands that bind protons more weakly (PCPH: 5.0 [14], NaTPB) led to a considerable slowing of the calcium countertransport. These remarkable findings are in accord with the theoretical curves in Fig. 2; the corresponding K_{CaH} values are expected to decrease in the order POPH $\gg$ OCPH $\approx$ FCCP $\gg$ PCPH $\gg$ TPB.

One curve in Fig. 4 refers to a solvent polymeric membrane containing the calcium-selective ligand **1** only. This experiment clearly indicates that the unmodified neutral carrier membrane is not capable of pumping ions under zero-current conditions at all. Hence, the simultaneous presence of a proton carrier proves to be indispensable for the coupling of the ion fluxes, as has been suggested in Fig. 1. For evident reasons, a high pH gradient across the membrane will favor the coupled transport. Fig. 5 confirms that the absence of this driving force indeed results in a serious reduction of the ion fluxes. In this experiment, the diffusion of calcium ions (and the concomitant counterflow of protons) was driven solely by the Ca²⁺-concentration gradient.

To demonstrate the pronounced ion specificity of the "ion pump" developed here, experiments were carried out using the Ca²⁺-carrier/FCCP membrane in contact with 10⁻² M solutions of different metal chlorides MCl_z (pH = 10.5). The acid solution on the other side of the membrane was the same as in Fig. 4. The results of these experiments are given in Fig. 6. Whereas the

membrane was found capable of pumping a considerable number of Ca^{2+} ions, virtually no transport could be realized for Ba^{2+} , Mg^{2+} , or Na^{+} ions. The attempts at transporting K^{+} across the same membrane were also unsuccessful [12]. The ion selectivity documented in Fig. 6 can again be rationalized on the basis of the model discussed before. It was shown in Fig. 2a that a too high value of the parameter K_{MH} can severely limit the transport process. Now, this decisive parameter is related to the value K_{CaH} as follows:

$$K_{\text{MH}} = (K_{\text{CaH}}/K_{\text{CaM}})^{z/2} \quad (9)$$

where K_{CaM} characterizes the selectivity of the carrier membrane for the ion M^{z+} relative to Ca^{2+} . Since the reported selectivities of membranes based on ligand **1** are on the order of $K_{\text{CaBa}} < 10^{-3}$ and $K_{\text{CaM}} \approx 10^{-5}$ ($\text{M}^{z+} = \text{Mg}^{2+}$, Na^{+} , or K^{+}) [9], one immediately finds that $K_{\text{MgH}} > K_{\text{BaH}} \gg K_{\text{CaH}}$. Hence the observed ion fluxes should reflect the selectivity sequence $\text{Ca}^{2+} \gg \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (see Fig. 2a), which fact is corroborated by the experimental results. By similar arguments, one can give a cogent explanation for the selectivity order $\text{Ca}^{2+} \gg \text{Na}^{+}$, K^{+} that was realized in the present ion transport experiments.

In conclusion, we have demonstrated that highly selective ion transports can be performed on neutral

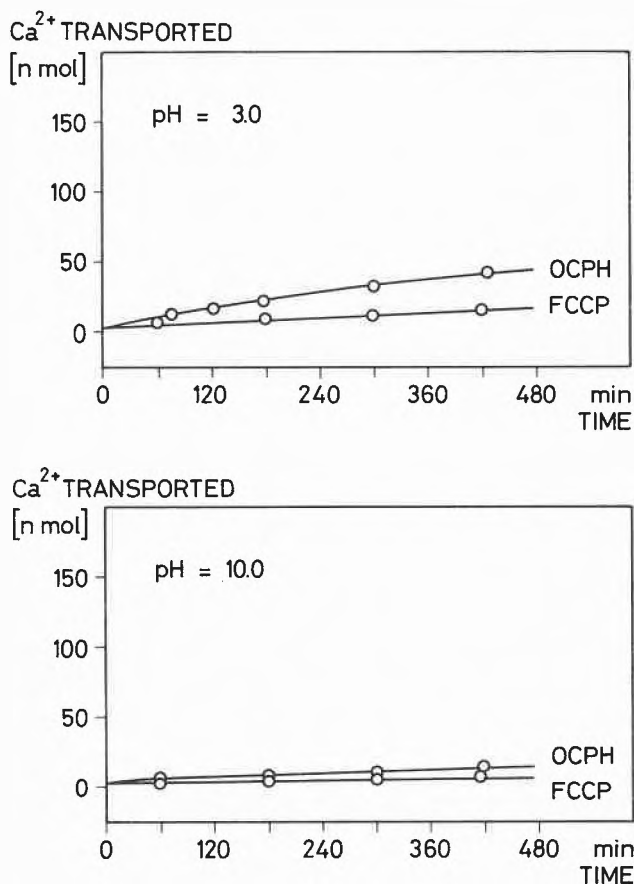


Fig. 5: Ca^{2+} -Transport in the Absence of a pH Gradient. Except for the pH values of the aqueous solutions, the experimental conditions are identical to those described for Fig. 4.

carrier membranes under zero-current conditions. This was accomplished by adding a lipophilic weak acid (proton carrier) to the membrane phase and by applying a transmembrane pH gradient. It is conceivable that membrane systems of the type introduced here may be exploited for selective ion separations, so much the more since at present neutral carriers with considerable specificity for Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , UO_2^{2+} , Cd^{2+} , or other ions are available [9, 15].

CATIONS TRANSPORTED

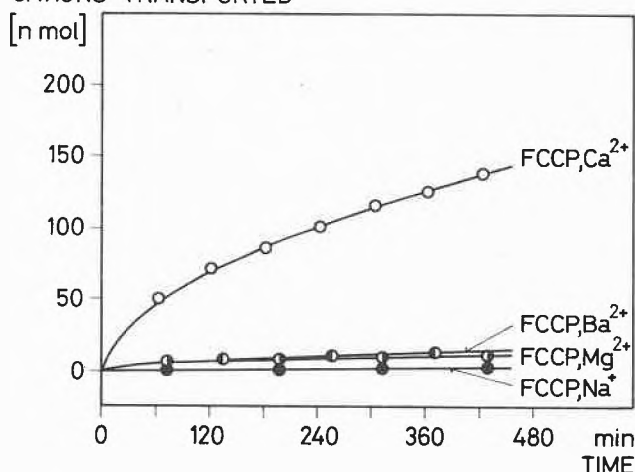


Fig. 6: Selectivity of the Ion Transport in a pH Gradient.

References and Notes

- 1 B. C. Pressman: Fed. Proc. 32 (1973) 1698.
- 2 Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov and A. M. Shkrob: Membrane-Active Complexes (BBA Library 12, Elsevier, Amsterdam, 1974);
W. Simon, W. E. Morf and P. Ch. Meier: Struct. Bonding 16 (1973) 113.
- 3 P. Mitchell and J. Moyle: Eur. J. Biochem. 7 (1969) 471.
- 4 G. Eisenman, Ed.: Membranes - A Series of Advances (Dekker, New York, 1973), vol. 2;
P. Läuger: Science 178 (1972) 24.
- 5 W. E. Morf, P. Wuhrmann and W. Simon: Anal. Chem. 48 (1976) 1031;
A. P. Thoma, A. Viviani-Nauer, S. Arvanitis, W. E. Morf and W. Simon: ibid. 49 (1977) 1567.
- 6 G. Amblard and C. Gavach: Biochim. Biophys. Acta 448 (1976) 284;
T.-C. Wun and R. Bittman: Biochemistry 16 (1977) 2080;
K.-H. Kuo and G. Eisenman: Biophys. J. 17 (1977) 212a;
R. Margalit and G. Eisenman: Arzneimittelforschung 28 (I) (1978) 707;
M. J. Umen and A. Scarpa: Ann. N. Y. Acad. Sci. 307 (1978) 448;
P. Vuilleumier, P. Gazzotti, E. Carafoli and W. Simon: Biochim. Biophys. Acta 467 (1977) 12;
P. Vuilleumier: Diss. ETH 6248 (Juris, Zürich, 1978).
- 7 E. L. Cussler, D. F. Evans and M. A. Matesich: Science 172 (1971) 377;
E. L. Cussler: AIChE J. 17 (1971) 1300;
E. M. Choy, D. F. Evans and E. L. Cussler: J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 7085.
- 8 D. Erne, W. E. Morf, S. Arvanitis, Z. Cimerman, D. Ammann and W. Simon: Helv. Chim. Acta 62 (1979) 994.
- 9 W. E. Morf and W. Simon: in Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry, H. Freiser, Ed. (Plenum, New York, 1978), vol. 1;

W.E. Morf, D. Ammann, R. Bissig, E. Pretsch and W. Simon: in Progress in Macrocyclic Chemistry, R.M. Izatt and J.J. Christensen, Eds. (Wiley-Interscience, New York, 1979), vol.1.

- 10 The basic assumptions were (i) transport mechanism according to Fig. 1, (ii) equilibrium in respect to the extraction and complexation reactions² (iii) zero-current steady-state, (iv) electroneutrality, (v) identical diffusion coefficients for all species in the membrane.

- 11 Figure 2a was presented earlier in the context of a Mg²⁺-carrier transport system [8]. There, the scale of the ordinate was by mistake given in units of 10⁻⁷ instead of 10⁻⁶ nanomoles.
- 12 S. Arvanitis: Diss. ETH 6261 (Juris, Zürich, 1978).
- 13 O.H. LeBlanc, Jr.: J. Membr. Biol. 4 (1971) 227.
- 14 E.A. Libermann and V.P. Topaly: Biochim. Biophys. Acta 163 (1968) 125.
- 15 J. Šenkyr, D. Ammann, P.C. Meier, W.E. Morf, E. Pretsch and W. Simon: Anal. Chem. 51 (1979) 786.

Vortragsreferate

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

91. Jahresversammlung vom 14. und 15. September 1979 in Lugano: Autoreferate

Hauptvortrag

Prof. Dr. H. Bickel (Institut für Tierproduktion, Gruppe Ernährung, Eidg. Techn. Hochschule, 8092 Zürich)

Der Nährwert: Charakterisierung und Bestimmung

Der Begriff des Nährwertes ist ein quantitativer Ausdruck für die Wirkung eines Nahrungs- oder Futtermittels im menschlichen oder tierischen Organismus. Er ist gegenüber dem Genusswert und dem diätetischen Wert der Nahrung abzugrenzen und kann sowohl nach *stofflichen* Merkmalen als auch *energetisch* charakterisiert werden. Für die energetische Bewertung sind die Energieverluste bei der Verwertung der Nahrung (Kot, Harn, Gärgase, kalorigener Effekt) zu berücksichtigen. Zieht man nur die energetischen Verluste in Form von Kot vom Brennwert der Nahrung ab, so ergibt sich deren «verdauliche» Energie, die als Massstab für Schweinefutter verwendet wird. Nach Abzug von Kot und Harn (und Gärgasen) erhält man die «umsetzbare» Energie, gebräuchlich für Geflügel- und Schweinefutter sowie für die Nahrungsmittel. Bei Berücksichtigung sämtlicher Verluste, inbegriffen der Wärmebildung als Folge des kalorigenen Effektes der Nahrung, ergibt sich die «Netto»-Energie, gebräuchlich für Wiederkäuerfutter. Als Massseinheit gilt das vom Gesetz vorgeschriebene *Joule*, bzw. dessen Vielfaches, mit der Umrechnung 1 cal = 4,184 Joule.

Zur Ermittlung des Nährwertes werden chemisch-analytische Methoden herangezogen. Zu seiner Bestimmung sind in vivo Versuche notwendig, bei denen der Stoffwechsel quantitativ gesamthaft oder teilweise (Verdauungsversuche) erfasst wird. Wenn die Verdaulichkeit der Nahrung nicht in vivo bestimmt werden kann, so ist sie aus ihrem Gehalt an einzelnen Nährstoffen statistisch zu schätzen. Daraus lässt sich z. B. die umsetzbare Energie der Nahrung berechnen. Oftmals lässt sich diese Schätzung genügend genau aufgrund des nach der *Weender*-Methode bestimmten Rohfasergehaltes vornehmen, obwohl diese Methode keine eindeutige Trennung der Kohlehydratfraktion in Zellwandbestandteile und Zellinhaltsstoffe zulässt. Der Kohlehydratgehalt der Nahrungsmittel wird manchmal als Differenz nach der Bestimmung des Wasser-, Asche-, Protein- und Fettgehaltes berechnet. Hierauf wird der energetische Wert anhand der *Atwater*-Faktoren geschätzt. Dieses Vorgehen dürfte für Nahrungsmittel mit einem hohen Gehalt an Rohfaser zu wenig zuverlässig sein, obwohl *Southgate* die Gültigkeit der *Atwater*-Faktoren für ganze Rationen im wesentlichen bestätigte.

Kurzvorträge

Dr. T.F. Schweizer (Société d'Assistance technique pour Produits Nestlé SA, 1814 La Tour-de-Peilz)

Die Bestimmung von Ballaststoffen

Die Hypothese, dass eine ballaststoffarme Ernährung für eine Reihe von Zivilisationskrankheiten mitverantwortlich ist [1], hat

das Interesse an den unverdaulichen Nahrungsbestandteilen und ihrer Analytik sprunghaft anwachsen lassen.

Der Begriff «Ballaststoffe» oder «Nahrungsfasern» (dietary fibre) umfasst im wesentlichen pflanzliches Zellwandmaterial wie Cellulose, Hemicellulosen, Pektine und Lignin sowie zellwandgebundene Proteine und Mineralstoffe. Auch Pflanzenschleime, Algen-Polysaccharide und andere Hydrokolloide gehören zu den Ballaststoffen.

Entsprechend ihrer komplexen Zusammensetzung sind die Ballaststoffe analytisch schwierig zu erfassen. In einer kritischen Uebersicht wurden die zur Zeit gebräuchlichsten Methoden besprochen. Da die traditionelle Rohfaserbestimmung nur einen kleinen Teil der Ballaststoffe bestimmt, sollte sie nicht mehr verwendet werden. Zur Bestimmung der unlöslichen Anteile der Ballaststoffe eignet sich als Routine-Methode die Extraktion der verdaulichen Nahrungsbestandteile mit einer Detergentienlösung [2].

Sollten dagegen die Gesamtballaststoffe – unlösliche und lösliche – erfasst werden, eignet sich eine Methode, bei der die Ballaststoffe nach einer «in vitro» Verdauung mit den physiologischen Enzympräparaten Pepsin, Pankreatin und Glucoamylase quantitativ bestimmt und weitgehend charakterisiert werden können.

Literatur

- 1 D.P. Burkitt und H.C. Trowell: Refined Carbohydrate Foods and Disease, Academic Press, London (1975).
- 2 J.B. Robertson und P.J. Van Soest: J. Amin. Sci. 45 (Supplement 1) (1977) 254.
- 3 T.F. Schweizer und P. Würsch: J. Sci. Food Agric. 30 (1979) 613.

D. Fröhlich und Dr. R. Battaglia (Kantonales Laboratorium Zürich, Postfach, 8030 Zürich)

HPLC-Analyse von biogenen Aminen in Wein

Die Entstehung und Bedeutung von biogenen Aminen in Lebensmitteln, insbesondere in Wein, wird zusammengefasst, unter Hinweis auf die physiologische Wirkung der einzelnen Amine, sowie des Einflusses von Monoaminoxidaseinhibitoren wie Alkohol und Acetaldehyd. Histamin wird als geeigneter Indikator für die Korrelation Kopfweh/biogene Amine in Wein erachtet.

Die von uns bereits publizierte isokratische HPLC-Bestimmung für Histamin wurde weiter entwickelt. Mit Hilfe eines Stufengradienten gelingt es, die Dansylderivate von mehr als 20 biogenen Aminen innerhalb von 100 Min. aufzutrennen. Es wurden in Weinproben des Handels auf diese Weise über 10 Amine identifiziert. Die Identifizierung und Quantifizierung weiterer Amine ist im Gang, und die Verteilung der Histamingehalte in 100 Weinen ist dargestellt.

Dr. W. Ettel (Arbeitsgruppe für enzymatische Bestimmung; Kantonales Laboratorium Zug, 6312 Steinhausen)

In einer vorläufigen Mitteilung wird die Ausarbeitung einer voll-enzymatischen Stärkebestimmungsmethode (enzymatische Hydrolyse und enzymatische Glucosebestimmung) für Lebensmittel dargestellt. Eine Definition der damit erfassbaren Stärke wird gegeben. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

Prof. Dr. H. Mohler (Oskar Biber-Strasse 10, 8057 Zürich)

Lipoproteine und deren moderne Analytik

Im Grenzbereich des Gesamtcholesterins, d.h. zwischen 200 und 300 mg%, ist aus der Cholesterinkonzentration allein ein koronares Risiko nicht ableitbar. Es ist sogar anzunehmen, dass derzeit viele Menschen unnötig verängstigt werden, weil man bei ihnen beispielsweise einen nach Auffassung der Schulmedizin behandlungsbedürftigen Cholesterinwert von 280 mg% festgestellt hat. Schlüsselte man aber das Gesamtcholesterin auf, so kann sich durchaus herausstellen, dass hinter einem solchen Cholesterinwert sogar eine günstige Relation der massgebenden Transportkomponenten des Cholesterins verborgen sein kann. F. Kaeppli und A. Bregnard, Zürich, sowie E. Wülfert, Dijon, lieferten mit ihren automatischen Analysensystemen Beweise dafür.

Damit die wasserunlöslichen Lipide des Blutes mit dem Blutstrom dorthin gebracht werden können, wo sie benötigt werden, müssen sie in eine lösliche Transportform übergeführt werden. Dies geschieht durch die Bindung an spezifische Eiweisskörper, die Apoproteine, mit denen sie grossmolekulare Komplexe bilden, die man als Lipoproteine bezeichnet.

Für das atherogene Potential sind diese Transportformen entscheidend. Besonders gefährlich sind die Lipoproteine niedriger Dichte (LDL), die den Hauptteil des Cholesterins im Blut transportieren. Auch die Lipide sehr niedriger Dichte (VLDL), die vorwiegend Triglyceride befördern, begünstigen die Entwicklung arteriosklerotischer Veränderungen.

Das Infarktrisiko ist erhöht bei verminderter Konzentration der Lipoproteine hoher Dichte (HDL). Sie hindern die LDL an der Cholesterinablagerung in den Arterien und führen bereits abgelagertes Cholesterin zur Leber, wo es mit der Galle ausgeschieden wird.

Bei der physiologischen Wirkung der Lipoproteine ist nicht ihr Cholesteringehalt entscheidend, sondern die Struktur des Eiweiss-Anteils.

Cholesterin ist lebensnotwendig. Die starke Senkung des Cholesteringehaltes im Blut, etwa durch die Zufuhr grosser Mengen von an mehrfach ungesättigten Fettsäuren reichen Fetten, kann sich gesundheitsschädlich auswirken. Diese Säuren können auch die Blutplättchen-Aggregation ungünstig beeinflussen.

Die Simplexgleichung: viel Cholesterin in der Nahrung = viel Cholesterin im Blut = viel Herzinfarkt kann nach unseren heutigen Erkenntnissen nirgends glatt aufgehen. Niemandes Koronar-leiden wird sich allein daran entscheiden, ob er Butter oder Margarine isst.

H. Tanner und Frau Carla Zanier (Eidg. Forschungsanstalt Wädenswil, 8820 Wädenswil)

Der Kork als Flaschenverschluss aus der Sicht des Chemikers

Von den Stoffen, die an einer vollen Entfaltung der Qualität eines Weines mitbeteiligt sind, ist der Kork einer der noch wenig erforschten. Die bisherigen Kenntnisse über Kork sind ungenügend, mehr empirisch als wissenschaftlich.

Über die Herstellung der Korkstopfen möchten die Weinchemiker einige Bedenken anführen:

Verschiedene Stufen der Herstellung wie: Kochen, Lagern, Waschen mit Hypochloritlösung und Sterilisieren mit SO₂ bergen Gefahren in sich.

Unsere Aufmerksamkeit hat sich auf die Pyrazine gerichtet, von denen wir schon solche in Korken und andere in Weinen mit

Grauton identifizieren konnten, sowie auf ihre mögliche Vorstufe, die Aminosäuren.

Im weiteren wird darauf hingewiesen, dass die Methoxy- oder Methylchlorpyrazine mit Mercaptanen reagieren und unerwünschte, schimmig riechende Methylthiopyrazine bilden können.

Abschliessend wird auch gezeigt, dass Sterilisierungsverfahren und Einstellung des Feuchtigkeitsgehaltes der Korken keine einfach kontrollierbare Prozesse darstellen, da das Korkmaterial nicht ganz homogen ist. Vor allem der Feuchtigkeit des Korkstopfens kommt eine grosse Bedeutung für die mikrobiologische und chemische Stabilität des Materiales zu. Eine schonendere Behandlung der Korkmaterie sowie vermehrte chemisch-physikalische Kontrollen der einzelnen Produktionsetappen sind für die Erzielung einer einwandfreien Korkqualität von höchster Wichtigkeit.

Prof. Dr. Hans Streuli (Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Hohrainstrasse 12, 9403 Goldach)

Warnung vor dem Ausreisser-Test «nach Nalimov»

Der Ausreisser-Test «nach Nalimov» in der Fassung von Gottschalk und Kaiser (Schweiz. Lebensmittelbuch, Kap. 60, Bern 1977, B.-I.-Hochschultaschenbücher, Bde. 774 und 775, Mannheim 1972 und 1976) gibt unrichtige Resultate, weil dem Test eine Tabelle zugrunde gelegt ist, die nicht zur angegebenen Prüffunktion passt. Die Tabelle zeigt häufig fälschlich Ausreisser, wo rechtens keine vorhanden sind.

Dr. J. Lüthi, M. H. Benn*, Dr. U. Zweifel und Prof. Dr. Ch. Schlatter (Institut für Toxikologie der Eidg. Technischen Hochschule und der Universität Zürich, 8603 Schwerzenbach)

*Department of Chemistry, University of Calgary (Kanada)

Pyrrrolizidin-Alkaloide in Huflattich (Tussilago Farfara L.) verschiedener Herkunft

Pyrrrolizidin-Alkaloide sind eine Gruppe von hepatotoxischen Pflanzeninhaltsstoffen, die in verschiedenen Gattungen vor allem der Boraginaceae und Compositae vorkommen. Bei einigen wenigen ist bisher eine karzinogene oder mutagene Wirkung nachgewiesen, bei einer ganzen Anzahl weiterer aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit eine solche Wirkung vermutet worden.

Huflattich oder Huflattich-Extrakte werden in der Schweiz verschiedentlich als Hustentee, in Hustensirup oder -bonbons verwendet. In Blättern und teilweise auch in Blüten von Huflattich schweizerischer, osteuropäischer und chinesischer Provenienz konnten mittels GC-MS Pyrrrolizidin-Alkaloide im ppm- und ppb-Bereich nachgewiesen und identifiziert werden. Die höchsten Gehalte wurden in chinesischer Ware gefunden. Modellversuche zeigten, dass das Hauptalkaloid Senkirkin auch im Teewasser nachweisbar ist.

Die Aufnahme an Senkirkin beim Genuss einer Tasse Tee aus Huflattichblüten aus schweizerischem Handel dürfte < 10 ng/kg KG betragen. Diese Menge ist 10⁴–10⁵ mal kleiner als die für Senkirkin aus früheren Versuchen mit Ratten abgeschätzte karzinogene Mindestdosis.

Dr. T. Vu Duc (Institut universitaire de médecine sociale et préventive, Route de la Clochette, 1052 Le Mont-sur-Lausanne)

Application de la Chromatographie Liquide Haute Pression au Dosage des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des polluants très répandus. Ils sont présents dans l'air, l'eau, le sol et dans la chaîne alimentaire. Nombre d'entre eux et leurs dérivés sont dotés de pouvoir cancérogène.

La détermination des HAP est délicate et l'apport de la chromatographie liquide haute pression (HPLC) représente un progrès très appréciable pour les chimistes analystes confrontés à ce type

de problème. Etant donné l'activité biologique différente des divers HAP, il est important de pouvoir séparer les paires critiques et les isomères tels que phénanthrène/anthracène; benzo(a)-anthracène/chrysène; pérylène/benzo(b)fluoranthène/benzo(k)-fluoranthène/benzo(e)pyrène/benzo(a)pyrène. De plus les HAP à 6 et 7 noyaux benzéniques doivent éluir à des temps de rétention raisonnables. Peu de supports commercialisés sont capables de réaliser la séparation précédente.

Les colonnes d'adsorbant à base d'alumine ou de silice (5 ou 10 μm) présentent l'inconvénient de donner des temps de rétention peu reproductibles et ne résolvent pas les paires critiques. Les phases stationnaires chimiquement liées sont plus performantes ($\mu\text{Bondapak C}_{18}$, Lichrosorb RP-8 ou RP-18, Sphérisorb ODS 5 μm).

La technique de la phase inversée utilisée en mode isocratique sur une colonne Vydac TP 10 μm donne les meilleurs résultats (méthanol: eau (90:10); débit: 1 ml/min; pression: 60 atm.; temp.: 25°C). L'utilisation d'un détecteur UV à longueur d'onde variable suivi d'un détecteur fluorométrique permet de doser les paires benzo(a)anthracène/chrysène et pérylène/benzo(b)fluoranthène qui ne sont pas séparés, en se basant sur la discrimination de leur réponse respective.

Dr. M. C. Desarzens (Société d'Assistance technique pour Produits Nestlé S.A., 1814 La Tour-de-Peilz)

Etude colorimétrique du café torréfié

La mesure de couleur par la méthode tristimulus ne pose en principe pas de problème pour des échantillons solides homogènes pour lesquels il est possible d'obtenir une surface plane unie. La mesure de la couleur d'échantillons solides granuleux nécessite par contre des conditions particulières. Nous examinons successivement l'effet de la mouture, des pelures et de la torréfaction du café par mesure directe sur la surface de l'échantillon et par mesure indirecte à travers une cellule de mesure. Le spectrophotomètre est un appareil à réflexion Macbeth MS 2000.

Dr. H. R. Hunziker und Dr. A. Miserez (Bundesamt für Gesundheitswesen, Abt. Lebensmittelkontrolle, Haslerstrasse 16, 3001 Bern)

Gelpermeationschromatographie zum Nachweis von Gelier- und Verdickungsmitteln

Hochleistungsflüssigchromatographie mit Gelpermeationssäule, gekoppelt mit einem unspezifischen RI-Detektor, wird zur Bestimmung der Gelier- und Verdickungsmittel (GVM) herangezogen. Dies ermöglicht eine quantitative Gesamt-Polysaccharidbestimmung. Bedingung für eine quantitative Aussage ist die Kenntnis der natürlichen Streubreite der löslichen Bestandteile der GVM.

15 untersuchte GVM (Agar, Alginat, Carrageenan, Guaran, Gummi Arabicum, Carubin, Karaya, Pektin, Propylenglykollalginat, Tara-Gummi, Tragant, oxidiertes Guaran, Carboxymethylcellulose, Xanthan-Gummi und Tamarindenkernelmehl) verschiedener Provenienz (62 verschiedene Muster) wurden gereinigt und in je drei parallel untersuchten Proben die Peakflächen der Chromatogramme ermittelt. Die Peakflächen sind im untersuchten Konzentrationsbereich von 10–50 mg/100 ml linear. Als Eichstandard für die Praxis bietet sich Carboxymethylcellulose an (geringe Standardabweichung, genügend reine Handelsqualitäten, Peakflächen liegen in der Nähe des Mittelwertes aller untersuchten GVM).

Die gefundenen Einzelwerte sind normal verteilt: $\bar{x} = 70800$; $T = \pm 15330$ (Streubereich), $P = 95\%$. Der Vertrauensbereich des Mittelwertes kann mit ± 1150 angegeben werden ($n = 177$). Methylcellulose und analoge Celluloseäther ergeben mit den gewählten Versuchsbedingungen ($\mu\text{-Bondagelsäule}$, 1 ml/min 0,05 M NaH_2PO_4 , RI-Detektor $x = 1 \cdot 10^{-5}$, 20 μg GVM pro Spritzung mit 50 μl Loop) keinen Peak.

In Lebensmitteln kommen neben Polysacchariden praktisch nur

noch Polypeptide als wasserlösliche Biopolymere vor. Nach Entfernung der Peptide (enzymatisch oder durch Fällung) liegen in einem wässrigen Lebensmittelextrakt nur Polysaccharide als hochmolekulare Stoffe vor.

Es werden Möglichkeiten einer quantitativen Isolierung der GVM aus dem Lebensmittel diskutiert.

Autoreferate zu Posters

Dr. R. Knutti und Prof. Dr. Ch. Schlatter (Institut für Toxikologie der Eidg. Technischen Hochschule und Universität Zürich, 8603 Schwerzenbach)

Verteilung der Aflatoxinkontamination in ganzen Erdnusskernen

Die Verteilung der Kontamination von Erdnüssen mit Aflatoxin wurde durch die Analyse von ca. 500 Stichproben unterschiedlichen Umfanges bestimmt. Beim Untersuchungsmaterial handelte es sich um eine Charge geschälter, ungerösteter Erdnusskerne mit hohem mittlerem Aflatoxingehalt, die einer optoelektronischen Selektion unterworfen worden waren. Die Analysen wurden getrennt, mit der aussortierten Schlechtware und der, für den Verbrauch selektionierten Gutware, durchgeführt.

Die Untersuchung bestätigte, dass sich die Verteilung des Aflatoxingehaltes der einzelnen Kerne durch die Negative Binomialverteilung beschreiben lässt. Kerne mit nicht messbaren Aflatoxingehalten sind am häufigsten; mit zunehmendem Gehalt nimmt die Häufigkeit stetig ab. Es gibt deshalb keine typisch kontaminierten Kerne mit einem bestimmten Aflatoxingehalt, auch wenn sich rein rechnerisch ein mittlerer Gehalt der kontaminierten Kerne bestimmen lässt. Selbst hoch kontaminierte Schlechtware enthält nur einen kleinen Anteil stark aflatoxinhaltiger Kerne. Nur mit sehr grossen Stichprobenmengen ist es deshalb möglich, mässig kontaminierte Ware mit hoher Wahrscheinlichkeit als solche erkennen zu können. Anhand der gemessenen Verteilung werden die Konsequenzen für einen Stichprobenplan aufgezeigt.

Dr. J. Schneider, Dr. K. Hüni und Dr. T. Rihs (Eidg. Forschungsanstalt für viehwirtschaftliche Produktion, Grangeneuve, 1725 Posieux)

Untersuchung über mögliche Aflatoxin-Kontamination im Grundfutter für Wiederkäuer: Methodik und erste Ergebnisse

In einer Versuchsserie wurden vorerst Silagen auf Aflatoxinkontamination untersucht, um das Grundfutter der Milchkühe möglichst als Toxinquelle ausschliessen zu können. Die beschriebene Methode erlaubte in nahezu allen Fällen ein störungsfreies Messen mittels Fluorodensitometrie. Die Empfindlichkeitsgrenze der Methode lag bei 1 μg Aflatoxin B_1/kg Probe.

Die Analyse von 135 verschiedenen Silagen ergab erfreulicherweise in keinem Fall einen positiven Befund.

Dr. A. Nabholz und S. Herforth (Société d'Assistance technique pour Produits Nestlé S.A., 1814 La Tour-de-Peilz)

High Pressure Liquid Chromatographic Determination of Vitamin D in Dietetic Products

A high pressure liquid chromatographic (HPLC) method for the determination of vitamin D in dietetic milks and infant formulas is described.

After fat extraction, saponification and extraction of the unsaponifiable matter, an aliquot of the extract obtained is directly analysed by HPLC (straight-phase) on a Spherisorb-Si column, using as mobile phase 2-propanol 1% in n-hexane. Detection at 254 nm.

The method has been tested on infant formulas containing 200–400 IU (5–10 μg) vitamin D per 100 g. The vitamin D peaks obtained by injecting sample volumes with amounts of only 0,08–0,16 IU (2–4 ng) are well resolved and easily measurable.

The recovery of added vitamin D was 99,2%. The coefficient of variation calculated on 6 consecutive determinations, s %, was 3,3 %.

Dr. E. Dentan (Société d'Assistance technique pour Produits Nestlé S.A., 1814 La Tour-de-Peilz)

Etude de la Digestibilité des Lipides dans des Laits Destinés à l'Alimentation Infantile

Une lipolyse «in vitro» et une lipolyse «in vivo» sont effectuées sur les lipides totaux d'un lait pour bébés. Après lipolyse «in vitro», on obtient des fractions pures de monoglycérides (MG), diglycérides (DG), triglycérides (TG) et acides gras libres (AGL) qui serviront de systèmes modèles. Après émulsion de 5 minutes dans du PTNa à 4,0°C, les MG sont pratiquement solubilisés et présentent une seule mésophase: hexagonale inversée en voie de dissolution. Les AGL sont fortement infiltrés par le milieu aqueux et montrent deux mésophases: monocouches en voie de dissolution et hexagonale simple. Les DG, nettement moins infiltrés présentent quatre mésophases comprises entre cristaux solides et phase lamellaire. Les TG, les moins infiltrés, montrent cinq mésophases, allant de la forme cubique inversée aux cristaux solides. Dans ces mésophases, on remarque un élément de base: des petits anneaux dont la paroi varie en épaisseur selon la fraction envisagée, et qui pourraient représenter la forme micellaire.

Au cours de la lipolyse «in vivo», les lipides ingérés se présentent en monocouches qui sont très rapidement infiltrés par le milieu aqueux (action de la lipase pancréatique et des sels biliaires). Elles se dissocient au cours du temps en petites lamelles ou en anneaux, qui migrent dans le milieu sous forme de flocons. Ces flocons se désagrègent à leur tour, et dans la phase micellaire, on observe des anneaux isolés. Selon les mesures faites sur les systèmes modèles, ces anneaux sont formés d'agrégats moléculaires de MG ou AGL, alors que dans les flocons et à proximité des monocouches, ils sont formés de molécules de DG ou TG. Ces résultats correspondent aux analyses biochimiques.

Dr. P. Lambelet (Société d'Assistance technique pour Produits Nestlé S.A., 1814 La Tour-de-Peilz)

Détermination de matière grasse dans les produits alimentaires par Résonance Magnétique Nucléaire pulsée

Un produit alimentaire contient, hormis l'eau, des protéines, des glucides et des lipides.

Un léger chauffage (p. ex. 40°C pour les chocolats) fera fondre les lipides de ce produit et gardera les autres constituants sous forme solide. Ainsi la fraction lipidique d'un produit déshydraté, éventuellement chauffé, représente la partie liquide de celui-ci et peut donc être déterminée par résonance magnétique nucléaire (R.M.N.).

Cette technique a été testée sur différents produits tels que chocolats (noirs, blancs et au lait) poudres de cacao, farines lactées, fromages, produits à base de soja. Les résultats obtenus se comparent bien avec ceux obtenus par la méthode standard, c'est-à-dire par extraction.

De plus, l'eau lorsqu'elle est présente en faible quantité, se trouve, non pas sous forme libre, mais sous forme liée. Dans ce cas, elle ne fait pas partie de la fraction liquide du produit et ne perturbe donc pas la détermination de matière grasse par R.M.N.

Ainsi, parmi les produits cités, ceux contenant moins de 4% d'eau environ peuvent être analysés par R.M.N. sans être préalablement séchés.

Dr. R. C. Daniel (Station fédérale de recherches en chimie agricole et sur l'hygiène de l'environnement, Schwarzbürgstrasse 155, 3097 Liebefeld-Berne)

Étalons pour l'analyse chimique des végétaux

Le Comité Inter-Instituts a préparé un jeu de douze étalons végétaux (feuilles de codia discolor, cotonnier, eucalyptus, hévéa, maïs, olivier, oranger, palmier, pêcher, pommier Golden, pommier Cox'orange et vigne) qui permettent de vérifier la précision et la justesse d'une méthode analytique.

Les éléments analysés sont: N, P, K, Ca, Mg, Cl, S, Fe, Mn, Zn, Cu et B.

Les travaux en cours portent sur la détermination des nitrates et des éléments Cd, Co, Mo et Pb.

La publication présente pour la première fois les résultats des teneurs en silice des étalons végétaux.

Les méthodes utilisées sont brièvement résumées; les difficultés rencontrées lors de la détermination de la valeur «juste» sont discutées.

Quatre nouveaux étalons sont en préparation: feuilles de tabac, paille de riz, feuilles de caféier et foin.

M. Ugrinovits (Wander AG., Werk Neuenegg, 3176 Neuenegg)

Kjeldahl-Stickstoffbestimmung mit verschiedenen Katalysatoren

Eine neue, nicht toxische und daher umweltfreundliche Katalysatormischung, der sogenannte «Missouri»-Katalysator (K_2SO_4 und $CuSO_4$), wurde getestet. Er erwies sich gegenüber dem in dem Schweizerischen Lebensmittelbuch beschriebenen stark giftigen Quecksilber/Selen-Katalysator bei 15 verschiedenen Roh- und Fertigprodukten als mindestens ebenbürtig.

Im Rahmen der Revision des Kapitels 22, «Diätetische Lebensmittel» des Schweiz. Lebensmittelbuches, wurde die Proteinbestimmung nach Kjeldahl in getrocknetem Hühnereiweiss mit verschiedenen Katalysatoren in einem Ringversuch getestet. Zwischen den Katalysatoren Quecksilber/Selen (LMB), Selen/Kupfer (Wieninger), Titandioxyd (AIIBP) und Kupfer (Missouri) ergab bei gleicher Präzision der Kupferkatalysator die höchste Stickstoffausbeute.

Arbeitsvorschrift

Einwaage: ca. 0,1 g Protein entsprechende Menge.

Katalysatorvormischung: 100 g K_2SO_4
0,3 g $CuSO_4$

Katalysatormenge: 7,5 g

Schwefelsäure 98%: 10 ml

Erhitzen bis Dämpfe verschwinden.

Während 90 Minuten weitererhitzen.

Destillation, Titration wie bisher.

Praxis, Technik

Theorie und Anwendung des Durchlauf-Rohrverdampfers



B. Covelli*,
Tecova AG, Wohlen

Once-through-evaporators make it possible by using simple ways to gain pure solvents from polluted washing-fluids. Such an evaporator concept will be presented and the related two-phase flow theory and thermodynamic is developed. The measurements carried out on a test loop confirm the computed simulations.

1. Einleitung

Bei Wasch- und Reinigungsprozessen fallen in vielen Betrieben periodisch grössere Mengen von verunreinigtem Lösungsmittel an. Bei den heutigen Lösungsmittelpreisen und der Tendenz, die Umwelt mit solchen Flüssigkeitsabfällen möglichst wenig zu belasten, wird es wirtschaftlich immer interessanter, die Lösungsmittel zu regenerieren, respektive die Waschflüssigkeiten aufzukonzentrieren. Leider sind die dazu verwendeten Destillationsanlagen oft sehr aufwendig in der Anschaffung und im Betrieb.

Im Fall von Waschflüssigkeiten liegen die speziellen Verhältnisse vor, dass keine absolute Reinheit nötig ist, wie auch der Siedepunkt der gelösten Verunreinigungen meistens wesentlich höher ist als bei den Lösungsmitteln.

In dieser Arbeit wird gezeigt, wie die Rückgewinnung auch von relativ kleinen Lösungsmittelmengen mit einem einfachen und billigen Durchlaufverdampfer möglich sein kann. Zugleich wird darauf geachtet, dass bei der kontinuierlichen Fahrweise weder Regel- noch Anfahrprobleme auftreten können. Da bei diesem Verdampferkonzept auf die Auslegung und Dimensionierung besonders geachtet werden muss, wird ein Berechnungsvorgehen vorgestellt.

2. Beschreibung der Anlage

Nach Abb. 1 wird die verschmutzte Waschflüssigkeit aus dem Behälter 1 über eine regelbare Pumpe 2 der Verdampfereinheit 3 zugeführt. Dieser Verdampfer ist als Durchlauf-Rohrverdampfer ausgebildet. Vor dem Eintritt in den Verdampfer wird die kalte Waschflüssigkeit durch den oberen Teil des Kondensators 5 geführt, um so möglichst viel Verdampfungsenergie zurückzugewinnen. Nach dem Verdampfer tritt die Waschflüssigkeit als Zweiphasengemisch von Dampf und Flüssigkeit in ein Entspannungsgefäss 4, in dem der Dampf von der Flüssigkeit getrennt wird. Der Dampf kondensiert danach im Kondensator 5. Die Heizung der Verdampfereinheit erfolgt mit einem Thermostaten 6.

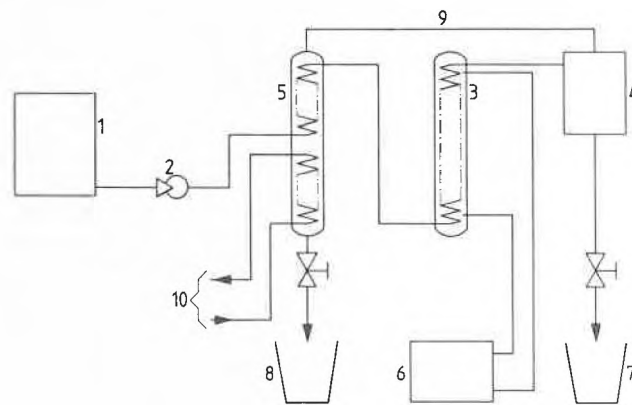


Abb. 1: Flussdiagramm

- 1 Vorratsbehälter
- 2 Dosierpumpe
- 3 Durchlauf-Rohrverdampfer
- 4 Entspannungsgefäss
- 5 Kondensator
- 6 Thermostat
- 7 Eingedickte Verunreinigung
- 8 Regeneriertes Lösungsmittel
- 9 Entspannungsleitung
- 10 Kühlwasser

Die Regelung besteht aus der Temperaturkonstanthaltung der Heizflüssigkeit im Thermostat 6 und der Durchsatzregelung mit der Pumpe 2. Mit diesen beiden, vor dem Anfahren festgelegten Regelgrößen kann die Anlage kontinuierlich betrieben werden. Beim Anfahren muss nur abgewartet werden, bis die gewünschte Thermostattemperatur erreicht ist; danach kann die Pumpe problemlos gestartet werden.

Obwohl der Betrieb der Anlage sehr einfach ist und keine Überwachung erfordert, muss die Auslegung des

* Dr. sc. techn. B. Covelli, Tecova AG, Litzibuech 8, CH-5610 Wohlen

Durchlaufverdampfers und die Wahl der beiden Regelgrößen besonders sorgfältig vorgenommen werden. Bei ungünstigem Betrieb verdampft entweder zuviel oder zuwenig Lösungsmittel, was sowohl den Austrag der aufkonzentrierten Verunreinigungen aus dem Expansionsgefäß als auch die Wirtschaftlichkeit beeinträchtigt.

3. Berechnungsvorgehen

Infolge des Gesamtdurchsatzes und der Heiztemperatur können sich im Verdampferrohr verschiedene Störungsformen ausbilden. Die anfängliche Flüssigkeitsströmung ändert sich nach der Aufheizstrecke zu einer Blasen- oder sogar Pfropfenströmung. Je nach Rohrdurchmesser entstehen daraus mehr oder weniger schnell die verschiedenen Strömungszustände der separierten Zweiphasenströmung, bei denen sich die Phasengeschwindigkeiten voneinander unterscheiden. Zur Berechnung des Verdampferrohres muss diese komplexe Strömungsmechanik mit Hilfe von Energie- und Impulsbilanzen analytisch erfasst werden.

3.1. Impulsbilanz

Allgemein lässt sich die differentielle Impulsbilanz für ein Mehrphasensystem als Druckabfallgleichung längs des Rohres folgendermassen darstellen [1, 2].

$$\frac{dp}{dz} = -F_{wl} - \frac{\dot{M}}{A} \frac{d}{dz} \left(\sum_K x_K w_K + g \sin \varphi \sum_K \frac{x_K}{w_K} \right) \quad (1)$$

Da der Reibungsdruckabfall vor allem zwischen der Flüssigkeit und der Wand stattfindet, kann F_{wl} als die auf das Volumen bezogene Reibungskraft zwischen der Flüssigkeit und der Rohrwand aufgefasst werden. Mit x_K wird der Massenanteil und mit w_K die Geschwindigkeit der Komponente K bezeichnet.

Das Flüssigkeits-Dampf-Gemisch setzt sich aus den drei Komponenten: Flüssiges Lösungsmittel (l), Lösungsmitteldampf (d) und gelöste Verunreinigungen (v) zusammen. Aus dieser Komponentenaufteilung folgt unmittelbar, dass die Geschwindigkeit des flüssigen Lösungsmittels derjenigen der gelösten Verunreinigungen entspricht

$$w_l = w_v \quad (2)$$

wie auch die Änderung des Flüssigkeits-Massenanteils durch Verdampfung nur das Lösungsmittel betrifft und somit immer

$$dx_l = -dx_d \quad (3a)$$

$$dx_v = 0 \quad (3b)$$

gesetzt werden muss.

Nach der Druckabfallgleichung (1) ist dem Reibungsterm F_{wl} besondere Beachtung zu schenken. Je nach Strömungsform muss für F_{wl} eine angepasste, meist empirische Beziehung gefunden werden. Während der Aufheizstrecke ohne Dampfentwicklung bis zum Übergang zur separierten Zweiphasenströmung kann mit

einem homogenen Strömungsmodell gearbeitet werden, bei dem die Geschwindigkeiten aller Komponenten gleichgesetzt werden (Anhang 1). Sobald sich eine Separation der beiden Phasen ausbildet, müssen die Reibungsdruckabfallbeziehungen geändert werden. Vorzugsweise wählt man mehrere sich entsprechende Druckabfallmodelle und vergleicht diese mit Testberechnungen. Oft zeigt sich dann, dass einige Beziehungen gegenüber den andern stark abweichen. Erfahrungsgemäss mittelt man die im gleichen Wertebereich liegenden Modelle untereinander aus und erhält so Reibungsdruckabfallwerte, die der Wirklichkeit gut entsprechen. Im Anhang (2) sind drei Druckabfallmodelle aufgeführt, die den vorliegenden Fall gut erfassen.

Der Übergang von der Blasen- respektive Pfropfenströmung zur separierten Zweiphasenströmung verursacht einen Wechsel der Druckabfallbeziehungen und muss daher ebenfalls analytisch beschrieben werden können. Obwohl für diesen Strömungsumschlag wenige Modelle entwickelt worden sind, konnte durch eine Anpassung bisher bekannter Beziehungen (2.3.) an die Strömung in einer Spirale eine gute Übereinstimmung mit den Messungen gefunden werden.

Die homogene kritische Geschwindigkeit w_{HK} , bei der sich die beiden Phasen zu separieren beginnen, kann folgendermassen ausgedrückt werden

$$w_{HK} = \left(\frac{b_1}{\sqrt{f_1 + b_2/\sqrt{f_2}}} \right)^2 \quad (4)$$

$$b_1 = (0,035 \ln(f_3) + 0,455)^{1/2}$$

$$b_2 = 5,53 f_3^{-0,258}$$

$$f_1 = \left(\frac{\varrho_d}{\varrho_l 2 R g} \right)^{1/2}$$

$$f_2 = (2 R g)^{1/2}$$

$$f_3 = \frac{((\varrho_l - \varrho_d) \varrho_l g (2 R)^3)^{1/2}}{\mu_l}$$

3.2. Das Schlupfmodell

Sobald die homogene Geschwindigkeit w_H des Zweiphasengemisches

$$w_H = \frac{\dot{M}}{A \varrho_H} \quad (5)$$

$$\varrho_H = \sum_K \frac{x_K}{\varrho_K} \quad (6)$$

die kritische Übergangsgeschwindigkeit w_{HK} erreicht hat, beginnt sich der Dampf als zusammenhängende Phase von der Flüssigkeit zu trennen und strömt mit einer eigenen, grösseren Geschwindigkeit als die flüssige Phase. Das Geschwindigkeitsverhältnis s

$$s = \frac{w_d}{w_l} \quad (7)$$

wird als Schlupf bezeichnet und lässt sich auf unter-

schiedlichste Weise ausdrücken (2.3.). Mittels Phasenimpulsbilanzen, bei denen die Reibung zwischen dem Dampf und der Rohrwand vernachlässigt wird und zugleich die Reibungskräfte zwischen der Flüssigkeit, der Rohrwand und der Dampfphase gleichgesetzt werden, findet sich der Ausdruck [4]

$$s = \left\{ \frac{\varrho_{II}}{\varrho_d} \left[1 - \left(\frac{w_{10}}{w_1} \right)^2 \right] + \left(\frac{w_{10}}{w_1} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (8)$$

Mit w_{10} wird die Flüssigkeitgeschwindigkeit am Anfang der Verdampfung

($x_d = 0$) bezeichnet.

Diese Schlupfbeziehung (8) weist folgende Grenzwerte auf:

$$\lim_{w_1 \rightarrow w_{10}} s = 1 \quad (9a)$$

$$\lim_{w_1 \rightarrow \infty} s = \sqrt{\frac{\varrho_{II}}{\varrho_d}} \quad (9b)$$

Falls w_1 gegen w_{10} strebt, haben beide Phasen die gleiche Geschwindigkeit, was der homogenen Strömung entspricht. Bei sehr hohen Flüssigkeitgeschwindigkeiten strebt s gegen einen Grenzwert, wie er beim Erreichen des kritischen Durchsatzes bei Zweiphasenströmungen auftreten kann [5].

3.3. Enthalpiebilanz

Die differentielle Darstellung der Enthalpiebilanz eines strömenden Zweiphasensystems längs der Rohrachse findet die allgemeine Darstellung (2.6.)

$$\dot{M} \sum_1^3 d \left[x_K \left(h_K + \frac{w_K^2}{2} \right) \right] + g \sin \varphi dz = d\dot{q}^* \quad (10)$$

wobei mit $d\dot{q}^*$ die dem differentiellen Rohrabschnitt dz von aussen zugeführte Wärme bezeichnet werden soll.

$$d\dot{q}^* = 2\pi R dz k (T_A - T) \quad (11)$$

Drückt man das Enthalpiedifferential dh_K der Komponente K mit Hilfe der spezifischen Wärme c_{pK} aus,

$$dh_K = c_{pK} dT \quad (12)$$

und ersetzt zugleich die Enthalpiedifferenz zwischen dem flüssigen und verdampften Lösungsmittel durch die Verdampfungsenthalpie r

$$r = h_d - h_l, \quad (13)$$

lässt sich aus (10) ein Ausdruck für die Änderung des Dampfanteils dx_d finden

$$dx_d = \frac{2\pi R dz k (T_A - T) - \left[dT \left(\sum_1^3 x_K c_{pK} \right) + g \sin \varphi dz + \sum_1^3 x_K w_K dw_K \right] \dot{M}}{\dot{M} \left(r + \frac{w_d^2}{2} - \frac{w_l^2}{2} \right)} \quad (14)$$

Diese Beziehung erfasst sowohl den Vorgang der Verdampfung wie auch denjenigen der Kondensation.

Zur Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten k müssen vor allem die Wärmeübergangszahlen innerhalb und ausserhalb des Rohres bekannt sein. Für beide Übergangszahlen sind genügend genaue Literaturwerte (7.) vorhanden.

3.4. Gemischtemperatur

Während der Aufheizstrecke wird die verunreinigte Waschflüssigkeit auf die Siedetemperatur T_d erhitzt. Das Ansteigen der Temperatur bis T_d kann aus der Formel (14) direkt abgeleitet werden, falls man den Wärmedurchgangskoeffizienten ändert und berücksichtigt, dass

$$dx_d = 0 \quad (15)$$

$$x_d = 0$$

zu setzen ist.

$$dT = \frac{2\pi R k dz (T_A - T) - (g dz \sin \varphi + w_{II} d w_{II}) \dot{M}}{\dot{M} \sum_1^2 x_K c_{pK}} \quad (16)$$

Sobald das Flüssigkeitsgemisch den Verdampfungspunkt T_d erreicht hat, richtet sich die lokale Temperatur nur nach der vom Druck und der Konzentration x_v abhängige Verdampfungstemperatur

$$T(z) = T_d[p(z), x_v(z)] \quad (17)$$

Diese Beziehung kann aus der Dampfdruckkurve des Gemisches abgeleitet werden.

4. Numerisches Vorgehen

Da einerseits die Stoffdaten der Komponenten temperaturabhängig sind und somit die differentiellen Ausdrücke (1), (14), (16) oft nicht mehr linear bleiben, und andererseits die Gleichungen untereinander gekoppelt sind, ist von einem analytischen Lösungsvorgehen abzuraten. Am einfachsten integriert man das Gleichungssystem numerisch mit Hilfe des Computers.

Das Differentialgleichungssystem hat folgende Anfangs- und Randwerte:

$$z = 0: T = T(\text{Start}) = \text{Umgebungstemperatur} \quad (18)$$

$$x_d = 0$$

$$x_v = x_v(\text{Start})$$

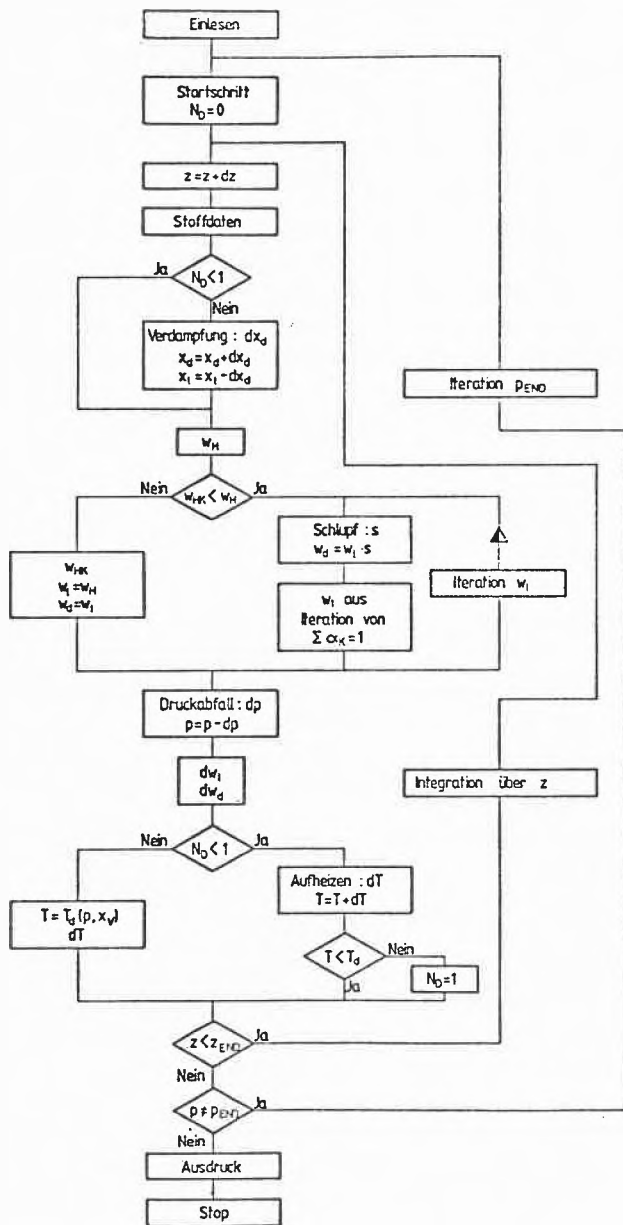
$$x_l = x(\text{Start})$$

$$w_l = w(\text{Start}) = \dot{M}(A \cdot \varrho_{II})$$

$$z = z_{\text{END}}: p = p_{\text{END}} = \text{Umgebungsdruck (Expansionsgefäss)}$$

Der Startdruck p bei $z = 0$ ist unbekannt, nur der Druck beim Eintritt in das Expansionsgefäss kann abgeschätzt werden und ist dem Umgebungsdruck gleichzusetzen. Aus diesem Grund muss der Startdruck solange iteriert werden, bis der Druck am Ende des Verdampferrohres demjenigen im Expansionsgefäss entspricht.

4.1. Flussdiagramm



5. Vergleich der Berechnungen mit Messungen

Mit einem Durchlaufverdampfer, dessen Verdampferrohr von 10 m Länge und 4 mm Innendurchmesser als Rohrschlange ausgebildet war, konnten Versuche mit Wasser und mit einem Glycerin-Wasser-Gemisch gefahren werden.

Abb.2 zeigt die Zunahme des Wasseranteiles x_1 beim Austritt des Zweiphasengemisches aus dem Verdampferrohr bei steigendem Durchsatz $\dot{M}$ und verschiedenen Heizbadtemperaturen T_A . In vergleichbarer Weise stellt die Abb.3 die Abnahme des Glycerin-Massenanteils $\tilde{x}_v$ im unverdampften Flüssigkeitsgemisch bei steigendem Durchsatz und verschiedenen Temperaturen T_A dar.

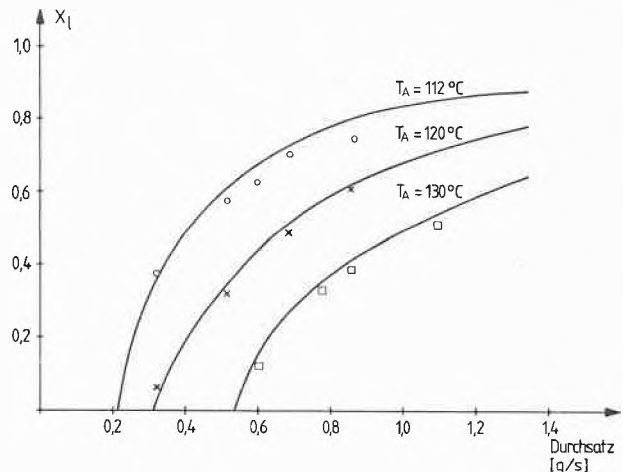


Abb.2: Massenanteil x_1 der unverdampften Flüssigkeit beim Austritt aus dem Rohrverdampfer bei reinem Wasser in Funktion des Durchsatzes. T_A entspricht der Thermostattemperatur
○, ×, □: Messpunkte —: berechnete Kurve

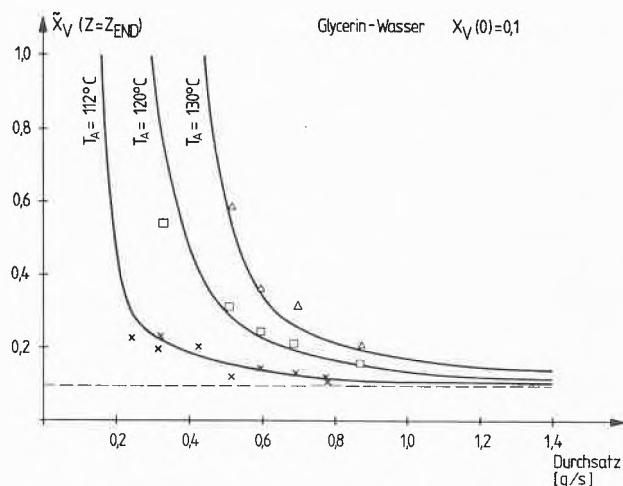


Abb.3: Flüssigkeitsbezogener Massenanteil x_V von Glycerin als Verunreinigung beim Austritt des Glycerin-Wassergemisches aus dem Verdampferrohr. T_A entspricht der Thermostattemperatur. (Bei $x_V = 1$ ist alles Wasser verdampft)

△, □, ×: Messpunkte —: berechnete Kurve

Diese Kurven fallen schon im Bereich kleiner Durchsätze steil gegen die Anfangskonzentration $x_v(0) = 0,1$ ab. Daraus lässt sich erkennen, wie stark die Endkonzentration der Verunreinigung von den beiden Regelgrößen (Heizbadtemperatur, Durchsatz) abhängig ist. In beiden Abbildungen bedeuten die eingezeichneten Punkte die gemessenen Werte, die in guter Übereinstimmung mit den berechneten Kurven stehen, womit das Berechnungsverfahren bestätigt wird.

Den berechneten Druckverlauf längs des Verdampferrohres kann man in Abb.4 verfolgen. Diese Druckabfallkurven sind von massgebender Bedeutung, da ja während der Verdampfung die Temperatur über den Dampfdruck bestimmt wird. Bei allen Durchsätzen $\dot{M}$ wächst der Druckabfall gegen das Rohrende hin

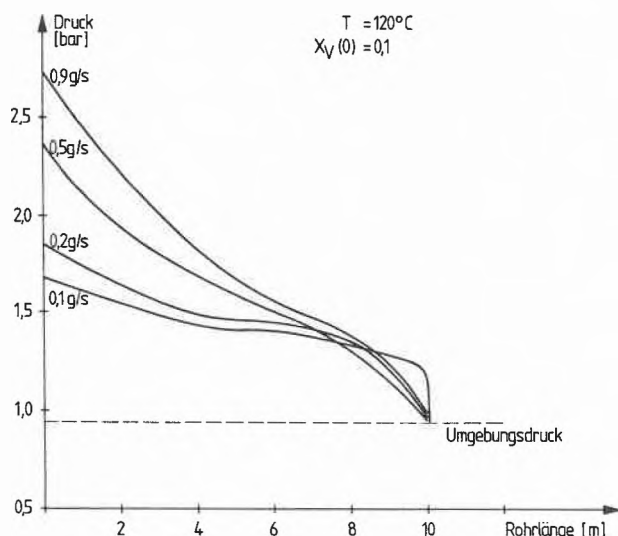


Abb. 4: Berechneter Druckabfall längs des Verdampferrohres bei verschiedenen Durchsätzen

zu, was durch die zunehmende Beschleunigung der Flüssigkeit durch die Dampfphase bewirkt wird. Die Druckabfallkurve beim Durchsatz von $\dot{M}^* = 0,1$ g/s weist eine Besonderheit auf. Bei diesem kleinen Durchsatz ist die Wasserkomponente nach 6 m vollständig verdampft, wodurch der Druck aufgrund des kleinen Mitschleppeffektes der flüssigen Phase weniger schnell abfällt als bei den grösseren Durchsätzen. Einzig am Rohrende tritt ein grosser Druckgradient auf, der darauf hinweist, dass beim Rohraustritt der kritische Durchsatzbereich erreicht wird.

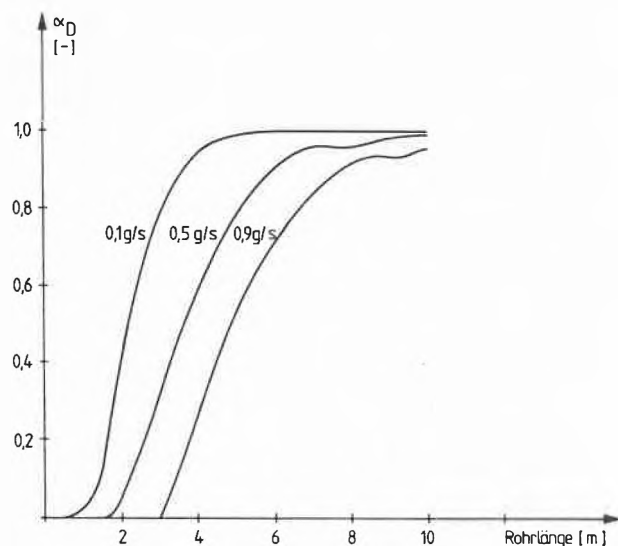


Abb. 5: Berechneter Dampfvolumenteil längs des Verdampferrohres bei verschiedenen Durchsätzen

Die Abb. 5 zeigt die berechnete Zunahme des Dampfvolumentails längs des Rohres für verschiedene Durchsätze. Bei allen Durchsätzen ist das Rohrvolumen am Rohrende fast ganz mit Dampf ausgefüllt.

Zusammenfassung

Der Durchlauf-Rohrverdampfer ermöglicht oft auf eine apparativ und regeltechnisch einfache Art die Rückgewinnung von Lösungsmitteln aus Waschflüssigkeiten. Ein solches Verdampferkonzept wird vorgestellt und dazu die entsprechende Mehrphasenströmungsmechanik und Thermodynamik entwickelt. Die Messungen an einer Versuchsanlage bestätigen die Computersimulationen.

Anhang 1 [7]

Reibungskraft bei der homogenen Strömung

$$F_{wl} = \left(\frac{dp}{dz} \right)_{10} \left[1 - \alpha_d \left(1 - \frac{\varrho_d}{\varrho_{ll}} \right) \right]^{3/4} \left[1 - x_d \left(1 - \frac{\varrho_{ll}}{\varrho_d} \right) \right]^{7/4}$$

$$\left(\frac{dp}{dz} \right)_{10} = \xi \frac{\varrho_{ll} w_{10}^2}{4 R} \quad \alpha_d = \frac{\dot{M}^* x_d}{\varrho_d w_d A}$$

$$\xi = \frac{64}{Re} \quad Re < 2300$$

$$\xi = \frac{0,316}{Re^{0,25}} \quad Re > 2300$$

$$Re = \frac{2 R w_{10} \varrho_{ll}}{\mu_{ll}}$$

Anhang 2

Reibungskraft bei der separierten Strömung

1. Modell [7]

$$F_{wl1} = 0,3164 \left(\frac{A \mu_d}{\dot{M}^* 2 R} \right)^{0,25} \frac{\dot{M}^* x_d^{7/4}}{4 R \varrho_d A^2} \left[1 + \frac{(1 - x_d) \varrho_d}{x_d \varepsilon \varrho_{ll}} \right]^{19/8}$$

$$\frac{1}{\varepsilon^3} = \frac{1}{\varepsilon_1^3} + \frac{1}{\varepsilon_2^3}$$

$$\log_{10} \varepsilon_1 = 0,9592 + \log_{10} B$$

$$\log_{10} \varepsilon_2 = 0,16 \log_{10} B - 0,67$$

$$B = \frac{1 - x_d}{x_d} (Re_1 Fr_1)^{-1/6} \left(\frac{\varrho_{ll}}{\varrho_d} \right)^{-0,9} \left(\frac{\mu_{ll}}{\mu_d} \right)^{-0,5}$$

$$Re_1 = \frac{2 R w_1 \varrho_{ll}}{\mu_{ll}} \quad Fr_1 = \frac{w_1^2}{2 R g}$$

2. Modell (Lockhart-Martinelli-Chisholm) [3]

$$F_{wl2} = \Phi_c^2 \left(\frac{dp}{dz} \right)_1$$

$$\Phi_c^2 = 1 + \frac{20}{x} + \frac{1}{x^2} \quad x = \frac{\left(\frac{dp}{dz} \right)_1}{\left(\frac{dp}{dz} \right)_g}$$

$$\left(\frac{dp}{dz} \right)_K = \xi_K \frac{\varrho_K w_K^2}{4 R} \quad \xi_K = \frac{64}{Re_K} \quad Re_K < 2300$$

$$\xi_K = \frac{0,316}{Re_K^{0,25}} \quad Re_K > 2300$$

3. Modell [1]

$$F_{wl3} = \Phi_w \left(\frac{dp}{dz} \right)_{ll}$$

$$\Phi_w = \left[1 + x_d \left(\frac{\varrho_{ll}}{\varrho_d} - 1 \right) \right] \left[1 + x_d \left(\frac{\mu_{ll}}{\mu_d} - 1 \right) \right]^{-0,25}$$

Symbolverzeichnis

A	= Rohrquerschnitt	[m ²]
b	= Koeffizient	[-]
c_{pK}	= spezifische Wärme der Komponente K	[J/kg·°K]

F_{wl}	= Reibungskraft zwischen der Flüssigkeit und der Wand	[N/m ²]
f	= Hilfsform	[—]
g	= Erdbeschleunigung	[m/s ²]
h_K	= spezifische Enthalpie der Komponente K	[J/kg]
k	= Wärmedurchgang	[W/m ² ·°K]
$\dot{M}$	= totaler Massenstrom	[Kg/s]
p	= Druck	[Pa]
q	= Wärmestrom durch die Rohrwand	[J/s]
R	= Rohrradius	[m]
r	= Verdampfungsenthalpie	[J/kg]
s	= Schlupf	[—]
T	= Temperatur	[°K]
T_A	= Heizbadtemperatur	[°K]
T_d	= Verdampfungstemperatur	[°K]
w_K	= Geschwindigkeit der Komponente K	[m/s]
w_{l0}	= Flüssigkeitgeschwindigkeit ohne Dampfphase	[m/s]
x_K	= Massenanteil der Komponente K	[—]
$\bar{x}_V$	= Massenanteil der Verunreinigung bezogen auf den lokalen Flüssigkeitsanteil	[—]
Z	= Koordinate längs der Rohrachse	[m]
α_K	= Raumvolumenanteil der Komponente K	[—]
μ_K	= Viskosität der Komponente K	[kg/ms]
ε	= Strömungsparameter	[—]

ρ_K	= Dichte der Komponente K	[kg/m ³]
φ	= Steigungswinkel	[—]

Indizes

A: Aussen	11: verunreinigtes flüssiges Lösungsmittel
K: Komponente	END: Rohrende
d: Dampf	H: Homogen
l: Lösungsmittel flüssig	HK: Kritisch Homogen
v: Verunreinigung	

Literatur

- 1 Wallis, G.B.: One-dimensional Two-Phase Flow, Mc Graw Hill Book Company, 1969.
- 2 Covelli, B.: Der kritische Durchsatz bei der adiabaten Entspannung einer Dreiphasen-Zweikomponenten-Strömung durch Blenden, Diss. ETH 5827, Zürich 1976.
- 3 Govier, G.W. und Aziz, K.: The Flow of Complex Mixtures in Pipes, Van Nostrand Reinhold Company, 1972.
- 4 Covelli, B. und Lattmann, U.: Auslegung eines Rohrreaktors für zweiphasige Flüssigkeits-Gasgemische, Wärme- und Stoffübertragung 11 1979.
- 5 Fauske, H.K.: Contribution to the Theorie of Two-Phase, One-Component Critical Flow, Anl-6633, 1962.
- 6 Baehr, H.D.: Thermodynamik, Springer Verlag, 1973.
- 7 VDI-Wärmeatlas, 1977.

Review of Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy



Dr. R. Jankow *
Instrumatic S.A., Geneva

Introduction

The Raman process is essentially a light scattering phenomenon, first predicted from theory by A. Smokal in 1923 and confirmed experimentally by C. V. Raman in 1927.

Raman scattering can be considered similar to Rayleigh scattering. In the classical model:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{\varepsilon}$$

where

- $\vec{\mu}$ = the dipole moment vector
- α = a constant (polarizability)
- $\vec{\varepsilon}$ = oscillating electric field vector

*Dr. R. Jankow, Instrumatic S.A., 20, rue de Montchoisy, CH-1207 Geneva

For Rayleigh scattering:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{\varepsilon}_0 \cos(2\pi \omega t)$$

The origin of the Raman effect lies in the change of the polarizability, α , during the course of a molecular vibration (as opposed to a change in the dipole moment, $\vec{\mu}$, required for infra-red absorption).

If α varies with q_K , the normal coordinate of a vibration of frequency ω_K , then as an approximation:

$$\alpha = \alpha^0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_K} \right) q_K \dots\dots$$

Where α^0 = polarizability when the nuclei are in equilibrium positions. $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_K} \right)$ is the rate of change of α with q_K for an infinitesimal nuclear displacement. The nuclear displacement fluctuates with the frequency ω_K so:

$$q_K = q_K^0 \cos(2\pi \omega_K t)$$

Therefore from $\vec{\mu} = \alpha \vec{\varepsilon}$

$$\vec{\mu} = 2 \left[\alpha^0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_K} \right)_0 q_K^0 \cos(2\pi \omega_K t) \right] \vec{\varepsilon}_0 \cos(2\pi \omega t)$$

Remembering that

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)]$$

the above equation is equivalent to

$$\vec{\mu} = 2\alpha^0 \vec{\varepsilon}_0 \cos(2\pi \omega t) + \vec{\varepsilon}_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_K} \right)_0 q_K^0 [\cos 2\pi(\omega + \omega_K)t + \cos 2\pi(\omega - \omega_K)t] \quad (A)$$

The first term of equation (A) corresponds to Rayleigh scattering and constitutes the main part of the scattered light. The second term in equation (A) gives rise to scattering of frequencies $\omega \pm \omega_K$, which is the Raman effect. The Raman scattering is much smaller than the Rayleigh scattering as the variation of the polarizability with regard to molecular vibration is small. This classical model would then predict the following as a Raman Spectrum:

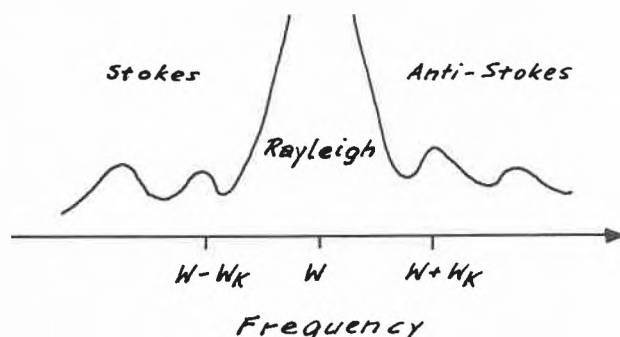


Fig. 1

The classical model predicts that the Stokes ($\omega - \omega_K$) lines are of same intensity as the Anti-Stokes ($\omega + \omega_K$) lines. Under normal experimental conditions, the Anti-Stokes lines are much weaker.

To understand the nature of the line intensities—quantum mechanics must be used to draw a model. In the classical model we tacitly assumed that a molecule was vibrating continuously, with the same amplitude before and after Raman scattering takes place. In the quantum model, the incident radiation causes a promotion to a higher, or demotion to a lower vibrational energy level.

For Rayleigh scattering, we consider the interaction of radiation and matter to result in a perturbation of the electronic wavefunction, ψ , by additions of small amounts of all other wavefunctions of the system. Each ψ_i contributes to the probability of photon scatter, by an amount proportional to: $M_{nm} - M_{mn}$ where M_{nm} is the transition moment for the transition $n \rightarrow m$, ψ_n is the wavefunction of the existing state and ψ_m is the perturbing function.

For Raman scattering, the probability of scatter is proportional to $M_{nm} - M_{ni}$, where "i" refers to the final state after scattering has taken place. Practically:

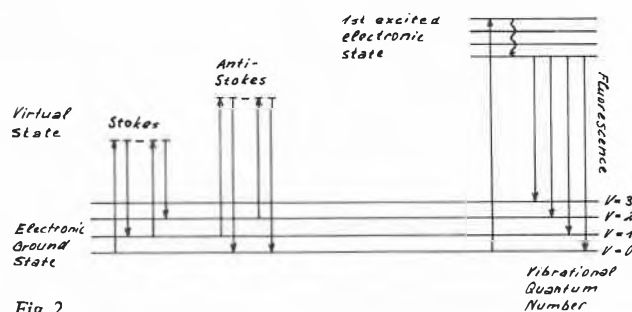


Fig. 2

Clearly Boltzman factors (state populations) must be considered for intensity expressions.

Ignoring experimental parameters such as photomultiplier and monochromator responses, a hybrid of classical and quantum models would predict an intensity, I_S , for the Stokes transition:

$$I_S \propto \frac{(\omega - \omega_i)^4}{\mu_i \omega_i (1 - e^{-h\omega/Tk})}$$

and for the Anti-Stokes transition:

$$I_{AS} \propto \frac{(\omega + \omega_i)^4 e^{-h\omega/kT}}{\mu_i \omega_i}$$

Where I is the scattered intensity per unit solid angle of collection, per mole per unit of illuminating intensity. μ_i is the reduced mass of the harmonic oscillator. (It is interesting to note that the Raman intensity is proportional to the 4th power of the absolute exciting frequency).

From the Boltzman factor, at room temperature, there are more molecules in the vibrational ground state ($v = 0$) than in an excited state. A molecule with $v = 0$ which is excited cannot gain energy (which corresponds to $\omega + \omega_i$) but can only lose energy ($\omega - \omega_i$), if any change takes place at all.

Vibrations and Selection Rules

Not all vibrations are Raman allowed, or rather different types of vibrations produce stronger or weaker Raman scattering. If we consider an arbitrary coordinate system, $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$ may be rewritten as

$$\mu_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z$$

$$\mu_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z$$

$$\mu_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z$$

Using matrix notation

$$|\mu| = |\alpha| |E| \quad \text{where} \quad \mu = \begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix}$$

and similarly for $|E|$.

$$|\alpha| = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} = \text{2nd Order Polarizability Tensor}$$

The Raman selection may be summarized as stating that a vibration of ω_K is Raman active if there is at least one product of the type:

$$\Gamma(\psi_v) \cdot \Gamma(\alpha_{ij}) \cdot \Gamma(\psi_v')$$

which is totally symmetric. Γ is the group theoretical representation, ψ_v and ψ_v' , are respectively the vibrational wavefunctions of the lower and upper states connected by a transition and α_{ij} is one of the independent matrix elements of the polarizability tensor.

As a rule of thumb generalization of Raman scattering and I. R. absorption selection rules:

Experimental Considerations

Crossed Beam Geometry

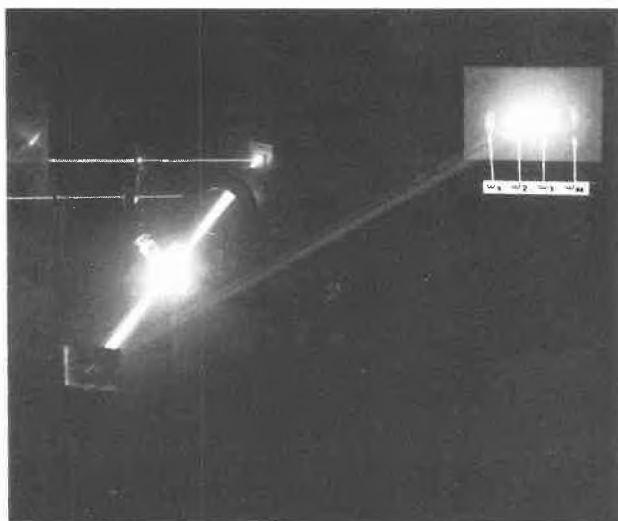


Fig. 5: Projected beams from a benzene sample. Note the Terhune ring centered on ω_1 and intersecting ω_2 and ω_{as} .

Figure 6 shows the schematic of the most common experimental set-up for liquid and solid samples in which the two input beams at frequencies ω_1 and ω_2 are crossed at a slight angle to achieve phase matching (Fig. 4).

$$\vec{\Delta k} \rightarrow 0,$$

where

$$\vec{\Delta k} = 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_{as}. \quad (2)$$

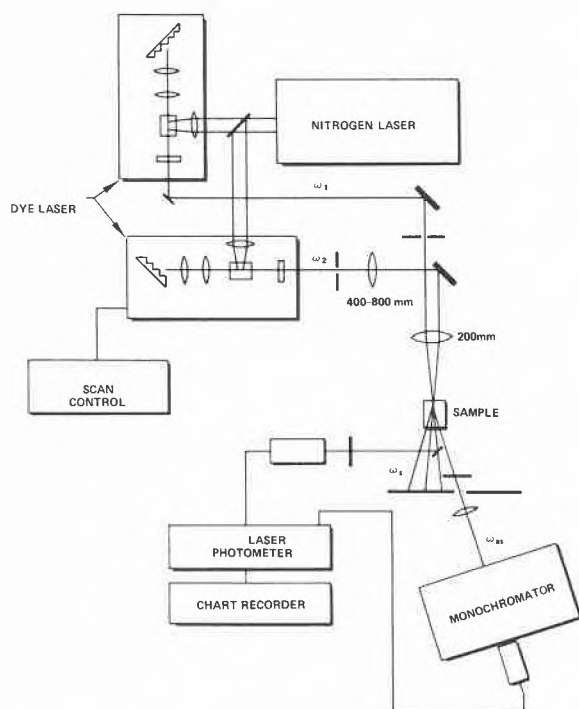


Fig. 6: Optical schematic for the crossed beam CARS geometry used for liquid and solid samples.

In this case the coherence length $l_{coh} = 2\pi/|\vec{\Delta k}|$ becomes infinite and is replaced in Eq. 1 by the interaction length or depth of focus in the sample. For Gaussian beams the depth of focus is just the confocal parameter

$$b = \frac{2\pi\omega_0^2}{\lambda}, \quad (3)$$

where $2\omega_0$ is the beam waist at focus. Noting that the area A in Eq. 1 is $\pi\omega_0^2$, Eq. 1 becomes:

$$\epsilon = \frac{2.77 \times 10^{-3}}{n^2} \frac{4}{\lambda_{as}^4} |N_x^{(3)}|^2 P(\omega_1)^2. \quad (1a)$$

This is an important result because to first approximation the efficiency and anti-Stokes signal depend only on the input peak powers and not on the focusing parameters as long as the confocal parameter is longer than the sample cell. A short focal length lens generates a small beam waist in the sample; the resulting high power density can often damage the sample or sample cell.

In practice, a 200 nm focal length achromat is commonly used. For an ω_1 beam with 1.5 mrad divergence (half-angle) and 3 mm beam diameter at the lens, the focus beam parameters for $\lambda = 480$ nm are typically $\omega_0 = 25 \mu\text{m}$, $b = 8$ mm, and the beam focus is 250 mm from the lens. The laser providing ω_2 is closer to the lens, and with beam properties identical to ω_1 , the ω_2 beam will focus further from the lens than 250 nm. To match the ω_2 focus to ω_1 , a weak positive lens is inserted as shown in Figure 6. Focal lengths range from 400–800 mm depending on wavelength and input power. Ophthalmic lenses of diopter 1.25–2.50 are convenient for this purpose.

In this crossed beamed case, the crossing angle is reasonably critical and depends on the wavelength and frequency difference $\omega_1 - \omega_2$. Table 1 below lists common external crossing angles determined experimentally at $\lambda_1 + 480$ nm. Benzene is one of the more dispersive solvents requiring a change in crossing angle every 200–300 cm^{-1} . Water is more forgiving, allowing scans of 300–500 cm^{-1} .

Table 1: External crossing angles for $\lambda_1 = 480$ nm.

Sample	Δ (cm^{-1})	Angle (deg)
C_6H_6	992	2.0
C_6H_6	1600	2.9
H_2O	1000	1.0
H_2O	1600	1.5

When the crossing angle is changed, the angle of the output beams, Stokes and anti-Stokes, changes also. A convenient accessory is a detection stage or plate which rotates about a vertical axis through the beam crossing point. All of the detection optics are mounted on this plate which is rotated as the crossing angle is changed.

To generate a strong coherent signal, the beams must overlap at their common focus, as discussed earlier; the crossing angle must be close to optimum; and the frequency difference must be at a Raman resonance. It is thus important to have lasers with known frequencies and spatially stable beams.

Once the signal appears, all three parameters of beam crossing point, beam crossing angle, and frequency difference are adjusted for optimum output. When scanning it is vitally important that the beam position not change.

Example

A Raman spectrum and a crossed beam CARS spectrum of 1.4×10^{-3} M Diphenyloctatetraene (DPOT) in benzene are compared in Figure 7. The horizontal scale is in wavenumbers for the Raman data but in wavelength for the CARS data with the major peak at 1140 cm^{-1} the common point. The baseline is identical for both spectra.

The Raman spectrum is characterized by a large fluorescence background, poor resolution, and a signal-to-noise limited by the relatively low signal level of 5×10^3 photons per second full scale. By contrast, the CARS spectrum which was run more rapidly, has a weak non-resonant background but no fluorescence contribution. In addition, the CARS spectrum exhibits superior resolution and a signal-to-noise with the signal level 10^7 times stronger.

Furthermore, CARS produces additional resonance enhancement even though the pump wavelength differ only by 8 nm. The reason is the presence in CARS of a strong anti-Stokes beam much closer to the UV resonances. This was the first demonstration of resonance enhancement in CARS and suggests an increased degree of flexibility with resonance enhancement available at two frequencies, ω_1 and $\omega_1 + \Delta$ for CARS or ω_2 and $\omega_2 - \Delta$ for CSRS.

Conclusion

Five years ago, when Harvey et. al. (Appl. Phys. Let. 25, 387, 1974) used tunable dye lasers to re-popularize

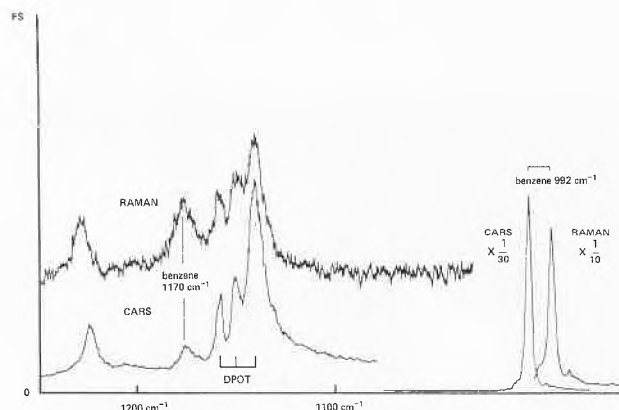


Fig. 7: Raman and CARS spectra of 1.4×10^{-3} M DPOT in benzene. The Raman spectrum follows the wavenumber scale; the CARS spectrum is on a wavelength scale with the principal DPOT peak at 1140 cm^{-1} the common point. A 1 cm^{-1} bandwidth applies to the Raman spectrum and 0.3 cm^{-1} for CARS. For CARS, ω_1 was 480 nm compared to 488 nm for the Raman. Maximum signal was 3×10^3 photons per second for Raman and 3×10^{10} photons per second for CARS.

CARS, the technique was touted as having the potential advantages of efficiency, coherence, and fluorescence rejection shown below.

	CARS	RAMAN
Efficiency	10^{-3}	10^{-8}
Divergence	10^{-4}	4 sr
Fluorescence rejection	10	1

From the spectra recorded to date, it can be said that these advantages have been achieved in routine experiments. The efficiency figure for CARS can be misleading, however, because few samples even approach 0.1%. In fact, for some biological materials the CARS signal is not much stronger than the conventional Raman signal. Not surprisingly, it is just these samples which have benefited from the fluorescence rejection of CARS. Such rejection results primarily from the coherent nature of the output rather than from the wavelength discrimination when the anti-Stokes wavelength is outside the fluorescence band of the sample.

Jahresbericht 1976/1977 der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen

Die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen – ein Zusammenschluss von 52 technisch-wissenschaftlichen Vereinen, die in Europa auf dem Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens tätig sind, hinzu kommen 12 Korrespondierende Gesellschaften aus Übersee – hat soeben ihren Jahresbericht 1976/1977 veröffentlicht. Dieser Bericht gibt Auskunft über die Tätigkeit der verschiedenen Gremien, über die Mitgliedsvereine, über Symposien und Veranstaltungen, die von den Arbeitsgruppen und Mitgliedsvereinen auf dem Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens durchgeführt wurden. Für jede der 17 Arbeitsgruppen/Steering Committees werden ein kurzer Überblick über die Tätigkeit sowie die Namen

der Delegierten in den verschiedenen europäischen Ländern gegeben. Die Namen sind – soweit wie möglich – auf dem Stand vom Dezember 1978. Die Arbeitsgruppen/Steering Committees sind:

Information und Dokumentation – Routine-Rechenprogramme und Anwendung elektronischer Rechengänge in der Chemischen Technik – Schadensverhütung in der Verfahrensindustrie – Steering Committee on Chemical Engineering Aspects in the Protection of the Environment – Steering Committee on Future Changes in the Chemical Industry – Chemische Reaktionstechnik – Destillation, Absorption und Extraktion – Filtration und Separation – Kristallisation – Mehrphasenströmungen – Mischen – Schüttgutmechanik – Statische Elektrizität in der Industrie – Transportvorgänge in nicht-newtonschen Flüssigkeiten – Zer-

kleinern, Agglomerieren, Klassieren – Lebensmittel – Süßwasser aus dem Meer.

Der Bericht enthält einen Namensindex und gibt Auskunft über die Themen technisch-wissenschaftlicher Veranstaltungen und über ihre Veröffentlichungen. Er bildet somit ein umfangreiches Nachschlagewerk in Fragen des Chemie-Ingenieur-Wesens in Europa.

Der Jahresbericht ist als Vervielfältigungsdruck in deutscher, englischer und französischer Sprache erschienen (Format DIN A4 – ca. 350 Seiten). Er ist zu erhalten bei der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, c/o *DECHEMA*, Postfach 970146, D-6000 Frankfurt 97. Der Unkostenbeitrag für Mitglieder der Mitgliedsvereine beträgt DM 80,-, für Nichtmitglieder DM 120,-, plus Porto und Verpackung.

New Chemistry Programs to be Undertaken Following General Meeting of IUPAC

The International Union of Pure & Applied Chemistry (IUPAC) concluded its General Assembly with a view towards how it could become more responsive to international needs in chemistry. At the meeting, held in Davos (Switzerland) from 2–10 September, IUPAC groups planned new projects to reflect the changing needs of the international chemical community.

Progress was not limited to technical matters; there was a significant diplomatic development. An agreement was reached whereby chemists from both Chinese chemical societies (located in Taipei, Republic of Taiwan and in Beijing, People's Republic of China) will be represented in IUPAC and participate in its activities. The agreement, which is similar to one adopted recently by the Int'l. Union of Biochemistry, shows that cooperation within science can precede, and possibly set the stage for, cooperation in the political forum.

IUPAC's CHEMRAWN program (CHEMical Research Applied to World Needs) continues to gain momentum, and encompass new areas where there is a high priority need of global interest where chemistry is a dominant theme. Following the first highly-successful CHEMRAWN conference (held in Toronto, July 1978) dealing with "Future Sources of Organic Raw Materials", the next step will be a major international meeting dealing with agriculture. CHEMRAWN II will be entitled "Chemical Research to Meet the World's Expanding Food Needs". The conference, to be held February 7–11, 1982 in the Philippines, is being organized with the help of Dr. *Norman Borlaug* (the only Nobel laureate in the field of agriculture), Dr. *W. David Hopper* (Vice-president of the World Bank), Dr. *Nyle C. Brady* (Director-General of the Int'l. Rice Research Institute), and Dr. *Charles Dennison* (Executive-Director of the US Council on Science and Technology for Development).

Other areas for which CHEMRAWN activities were considered include: a second conference on "Future Sources of Organic Raw Materials" in 1983–85, an international meeting on the "Chemistry of the Oceans", and a conference on "Chemical Aspects of Water Quality and Conservation" (particularly as it applies to arid regions of the Earth).

The CHEMRAWN committee is also cooperating with IUPAC's Clinical Chemistry Section to consider a joint CHEMRAWN conference on the "Chemical Basis of Carcinogenesis, Mutagenesis and Teratogenesis". Within the last few years, clinical chemists have taken a very active role within IUPAC, and the contribution of the Clinical Chemistry Section was acknowledged by granting equal status with IUPAC's six other Divisions (Physical, Inorganic, Organic, Macromolecular, Analytical and Applied Chemistry Divisions).

Within the Analytical Chemistry Division, a new "Commission on Solubility Data" was created to coordinate the enormous Solubility Data Project being undertaken by IUPAC. Over the next ten years, 80–100 volumes will be published, comprising by far the most complete collection and evaluation of solubility data ever attempted.

A wider range of activities will be undertaken by other IUPAC Commissions. Topics relating to heterogeneous catalysis will now be investigated by the renamed "Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis". Variations in atomic abundances will be given greater emphasis by the newly-renamed "Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances". The former "Commission on Fermentation" is expanding its scope to consider all aspects of Biotechnology.

What are the main goals of IUPAC during the next two years, until the next General Assembly? This question was the focus of Prof. *Heinrich Zollinger's* address, marking the beginning of his presidency. In part, Prof. *Zollinger* stated:

"Above all, I do believe in the universality of IUPAC, and in particular I will support the spirit of the US National Committee resolution to maximize interaction between the Union (IUPAC), and all chemists throughout the world. I ask Dr. *Overberger* to bring that message to the Conference of Chemical Society Presidents (15–17 September), in which Dr. *Overberger* will be my ambassador."

"I would like to support and develop in particular three areas of our activities: Firstly, I will give very high priority to CHEMRAWN activities. I hope that the Divisions and Commissions as well as organizers of IUPAC-sponsored Symposia will make additional suggestions and active contributions to the work of our CHEMRAWN committee."

"Secondly, I hope that better integration of industrial chemistry into IUPAC activities will become a fact now that COCI (the Committee on Chemistry & Industry) has been formed. All our Company Associates and potential candidates for that status have to be better informed of IUPAC activities and they are invited to make proposals for new activities or changes in existing activities."

"Thirdly, I will focus my attention on keeping the IUPAC label as a label of quality and even try to increase the qualitative value of that label. This refers to all our activities, both purely scientific matters such as giving sponsorship only to high-quality symposia, but also to matters related to technological and industrial problems as well as to our organizational structure. I know from my experience at the Swiss Federal Institute of Technology (ETH) that qualitative improvements are possible, even if there is no quantitative growth."

"I invite all National Adhering Organizations, Officers and Members of IUPAC bodies to join me in working towards these goals." Prof. *Zollinger* will serve as IUPAC president for the coming two years. The newly-elected Vice-president, Prof. *S. Nagakura* (of Japan) will succeed him as president at the next IUPAC General Assembly to be held in Leuven, Belgium in late-summer 1981.

Neues Gebäude für die Krebsforschung

Am Schweizerischen Institut für Nuklearforschung (SIN) in Villigen ist am 21. September 1979 ein medizinisch-biologisches Forschungsgebäude eingeweiht und seiner Bestimmung übergeben worden. Das neue Gebäude wurde von der Schweizerischen Krebsliga (SKL) gestiftet. Darin werden im Rahmen eines bereits laufenden Forschungsprojekts Untersuchungen über die Bekämpfung von Krebstumoren durch Radiotherapie mit negativen Pionen durchgeführt werden.

Pionen sind winzige Teilchen, die beim Zusammenstoß von Protonen mit Materie entstehen. In einer mehrere Jahre dauernden Reihe klinischer Untersuchungen müssen die Vorteile dieser neuen Behandlungsmethode systematisch erforscht werden.

Auf der ganzen Welt gibt es nur drei Anlagen, mit denen Pionen für medizinische Zwecke in genügender Zahl hergestellt werden können. Die einzige in Europa ist diejenige des SIN. JPB

Chronik, Veranstaltungen, Literatur

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Bollmann Jürg, Dipl.Chem.HTL, Sonnenfeldstrasse 4, 8620 Wetzikon

Kamber Matthias, dipl.Chemiker, Thalgutstrasse 12, 3116 Kirchdorf

Rottenberg Max, Dr., GRD-Laboratorium, 3752 Wimmis

Sturm Winfried, Dr.rer.nat., Ahornstrasse 4, 9403 Goldach

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

Chronik

10 Jahre Stiftung zur Förderung der Ernährungsforschung in der Schweiz

Weil eine abwechslungsreiche und ausgewogene Ernährung für die Gesundheit und das Wohlbefinden des Menschen von ausschlaggebender Bedeutung ist, verdient die Ernährungswissenschaft als anwendungsorientierte Forschungsrichtung auch in unserem Land eine verstärkte Förderung. Aus dieser Einsicht haben sich 1969 drei Institutionen*, welche sich mit Ernährung befassen, zusammengetan, um gemeinsam mit führenden Firmen der Nahrungsmittelindustrie eine Stiftung zu schaffen. Diese war als ein Instrument gedacht, die Ernährungsforschung gezielt zu fördern und auf diesem Gebiet vermehrt Nachwuchs heranzubilden. In den 10 Jahren ihres Bestehens hat diese Stiftung, deren Sitz Bern ist, auf Grund von über 80 Gesuchseingaben an 69 Gesuchsteller Mittel in der Höhe von 1,21 Millionen Franken zugesprochen. Dabei handelt es sich entweder um Beihilfen an Forschungsprojekte, die an Hochschulen ausgeführt werden, oder um Stipendien an junge Ärzte oder Naturwissenschaftler, um diesen eine Nachdiplomausbildung auf dem Gebiet der Ernährung zu ermöglichen.

Aus Anlass dieses Jubiläums hat die Stiftung im Verlag Hans Huber, Bern, eine Schrift veröffentlicht, mit welcher der Öffentlichkeit und den Donatoren gegenüber Rechenschaft abgelegt werden soll**. Die darin publizierten Arbeiten stammen von Beitragsempfängern der Stiftung und von Mitarbeitern der sie tragenden Firmen. In 22 Beiträgen wird über diejenigen Forschungsrichtungen informiert, welche zur Zeit an schweizerischen Hochschulen bearbeitet werden; auch wird Einblick gegeben in die Probleme, die die Unternehmungen der Industrie unseres Landes zur Zeit beschäftigen.

Am 18. und 19. Oktober fand in Bern die ordentliche Stiftungsversammlung statt, und zwar verbunden mit einem Symposium, an welchem Wissenschaftler aus Europa und USA über besonders aktuelle Probleme der Ernährungsforschung referierten. Zu diesen gehörten – weil umstritten – z.B. die Rolle der Nahrungsfasern bei der Verdauung, die Bedeutung der Nahrungsfette im Rahmen der Prophylaxe von Herz- und Kreislaufkrankheiten; den Abschluss bildete das Referat von Prof. E. Mlak (Davis, USA) über die Stellung der Ernährungswissenschaft im

Dreieck von Gesundheitspolitik, industrieller Tätigkeit und öffentlicher Meinung. Dieses Thema brachte deutlich zum Ausdruck, dass es den Ernährungswissenschaftlern ein echtes Anliegen bedeutet, mit ihren Forschungen der Allgemeinheit im Rahmen der Gesundheitserziehung und der Förderung der Volksgesundheit noch besser zu dienen.

Die Stiftung hofft auch in den kommenden Jahren alljährlich Forschungsprojekte und Stipendien für angehende Wissenschaftler im Gesamtbetrag von ca. Fr. 140000.– zu unterstützen. Gerade weil heute in der Schweiz die Auffassung besteht, dass der Staat für alles aufkommen sollte, ist es erfreulich festzustellen, dass heute in der Schweiz – gleich wie die jubelnde Stiftung – eine Reihe von Institutionen tätig sind, welche ausschliesslich mit Mitteln vonseiten der Privatwirtschaft ihre wertvolle ergänzende Förderungstätigkeit ausüben.

*Prof. Dr. Hugo Aebi, Bern
Präsident der Stiftung*

Ehrungen – Ernennungen

Prof. Dr. *Giorgio Semenza*, Professor für Biochemie an der ETH Zürich, wurde anlässlich der Tagung der «International Union of Biological Sciences» in Helsinki die silberne Medaille der Universität Helsinki verliehen.

Prof. Dr. *Jack D. Dunitz*, Professor für chemische Kristallographie an der ETH Zürich, wurde zum ausländischen Mitglied der Königlichen Niederländischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Prof. Dr. *Hans Kuhn*, Mitglied des Kollegiums und Leiter der Abteilung für molekularen Systemaufbau am MPI für biophysikalische Chemie, Göttingen, erhielt die *Paul-Karrer-Medaille* der Universität Zürich.

Universität Bern. PD Dr. *Hans-Beat Bürgi*, bisher Oberassistent am Laboratorium für anorganische Chemie der ETH Zürich, ist auf 1. Oktober 1979 zum a.o. Professor für Röntgenkristallographie und Leiter des Laboratoriums für chemische Kristallographie gewählt worden. Dieses neue und selbständige Laboratorium ersetzt die bisherige Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre am Mineralogisch-Petrographischen Institut der phil. nat. Fakultät, dessen Leiter Prof. Dr. *W. Nowacki* bis zu seiner Emeritierung gewesen war.

Privatdozent Dr. *Stefan Gál* erhielt einen Lehrauftrag für Chemische Verfahrenstechnik. – Privatdozent Dr. *Werner Lesslauer* wurde ein Lehrauftrag für Biochemie des Krebses erteilt.

Universität Basel. Privatdozentin Dr. *Andrea Jakob* wurde ein Lehrauftrag für Physiologische Chemie erteilt.

Université de Fribourg. Dr. *Henri Ramuz* wurde zum ordentlichen Professor für organische Chemie ernannt.

Universität Zürich. Prof. Dr. *Herbert Ammann* wurde zum Extraordinarius für Mathematik, insbesondere Mathematik für Naturwissenschaftler ernannt. – Prof. Dr. *Franz Waldner* wurde zum Ordinarius ad personam für Experimentalphysik an der Philosophischen Fakultät II ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. *Pier Luigi Luisi* wurde zum ausserordentlichen Professor für makromolekulare Chemie befördert.

Balzan-Preis

Der Schwede *Torbjörn Caspersson* erhielt den mit Fr. 250000.– dotierten Balzan-Preis 1979 für Biologie. Caspersson wurde für seine grundlegenden Forschungen über den Eiweissstoffwechsel der Zelle und über die Nukleinsäuren geehrt.

* Schweiz. Gesellschaft für Ernährungsforschung, Schweiz. Vereinigung für Ernährung, Eidgenössische Ernährungskommission.

** Beiheft 30 der Internationalen Zeitschrift für Vitamin- und Ernährungsforschung.

Die Balzan-Stiftung aus dem Vermögen des 1932 in der Schweiz gestorbenen Italieners Eugenio Balzan wird in der Schweiz verwaltet, ein Komitee mit Sitz in Mailand vergibt die Preise.

Veranstaltungen

Inland

Basler Chemische Gesellschaft. 17. Januar 1980: Prof. Dr. H. D. Scharf (Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen), Kriterien für den Wirkungsgrad, die Stabilität und die Kapazität abiotischer photochemischer Solarenergiespeicher. (Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Institutes für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel.)

Berner Chemische Gesellschaft. 16. Januar 1980: Prof. Dr. D. Seebach (Organisch-chemisches Laboratorium ETH-Zürich), H. C. Brown, G. Wittig und die Umpolung. (Um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

Biochemische Vereinigung Bern. 17. Januar 1980: Prof. Dr. D. M. Prescott (University of Colorado; z.Z. Justus-Liebig Universität, Giessen), The structure of chromosomes and genes. (Um 17.15 Uhr im Hörsaal des Med.-chem. Instituts, Bühlstrasse 28, 3012 Bern.)

Chemische Gesellschaft Zürich. 9. Januar 1980: Prof. Dr. H. J. Hediger (Kantonsschule Rämibühl, Eigenackerstrasse, 8193 Eglisau), Chemieunterricht an den Mittelschulen: Stoff und Geist. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D2 des Chemiealtbaus der ETH, Universitätstrasse 6, 8092 Zürich.)

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 10. Januar 1980: P. C. Fueter (Condor-Film AG, Zürich), 1. Film im Auftrag, 2. Filmen als Beruf. (Um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26.)

Strahlenschutzkurs 1980 für die medizinische Anwendung radioaktiver Stoffe

Vom 17. März bis 3. April 1980 führt das Bundesamt für Gesundheitswesen in Bern den Strahlenschutzkurs 1980 für die medizinische Anwendung radioaktiver Stoffe durch. Das Schwergewicht des Unterrichts liegt auf der Vermittlung von Kenntnissen über den Strahlenschutz bei der Anwendung radioaktiver Stoffe am Menschen. Auf die praktische Mitarbeit der Kursteilnehmer an Übungen und Seminarien wird besonderer Wert gelegt. Der erfolgreiche Besuch dieses Kurses ist Voraussetzung für die Erteilung einer Bewilligung für die Anwendung radioaktiver Strahlenquellen am Menschen gemäss Artikel 6 Buchstaben c und d der Verordnung über den Strahlenschutz vom 30. Juni 1976. Die Anzahl der Teilnehmer ist auf 20 beschränkt, weshalb eine frühzeitige Anmeldung empfohlen wird. Anmeldungen sind an das Bundesamt für Gesundheitswesen, Sektion Strahlenschutz, Postfach 2644, 3001 Bern, zu richten. Anmeldeschluss: 31. Dezember 1979.

Frühjahrsversammlung 1980 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft führt ihre Frühjahrsversammlung 1980 am 20. und 21. (und evtl. 22.) März 1980 in Basel gemeinsam mit der Fachgruppe Medizinische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Form eines

Symposiums über Enzymhemmer durch.

Programm

a) Ca. 5 Hauptvorträge eingeladener Referenten zu aktuellen Forschungsrichtungen, bei denen Enzymhemmung im Mittelpunkt möglicher Konzepte für die Suche nach wirkungsspezifischen Substanzen von therapeutischem Interesse steht.

b) Kurzvorträge, welche in einer Beziehung zum Thema «Enzymhemmer» stehen sollen.

Auskünfte erteilt:

Dr. U. Renner, c/o CIBA-GEIGY AG, Werk Rosental 1058.P.62, CH-4002 Basel

P.S. der Redaktion vom 6. Dezember 1979:

Das Programm ist inzwischen versandt worden.

Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Die Tagung wird Freitag, 15. Februar 1980, in den neuen Chemischen Instituten der Universität Zürich stattfinden.

Das detaillierte Programm folgt im Januarheft.

Ausland

Symposium über Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie in der Lebensmittelchemie

Am 15. und 16. Januar 1980 findet im Palais Schwarzenberg in Wien ein Symposium über «Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie in der Lebensmittelchemie» statt. Es handelt sich um eine gemeinsame Veranstaltung von Hewlett-Packard und dem Verein Österreichischer Chemiker, Arbeitsgruppe Lebensmittelchemie und Kosmetik und Arbeitsgruppe Trennmethode.

Im Mittelpunkt des Programmes steht die Behandlung praktischer Anwendungsprobleme sowie allgemeiner und aktueller Entwicklungen in der HPLC.

Für weitere Informationen über Programm und Anmeldungen wenden Sie sich bitte an

Hewlett-Packard (Schweiz) AG, Zürcherstrasse 20, 8952 Schlieren, Tel. 01 7305240.

Praxis der technischen Kristallisation

Dr. phil. nat. G. Matz und Referenten

Das Seminar setzt ein ingenieur- oder naturwissenschaftliches Studium voraus. Es wendet sich besonders an die Herren der Industrie, aber auch an jüngere Wissenschaftler, die sich in das Gebiet der Technischen Kristallisation einarbeiten wollen.

Grundlagen der Morphologie und Struktur – Phänomenologische Grundbegriffe der Kristallisation – Theorie der Keimbildung und des Kristallwachstums – Übungen mit Anschauungsmaterial und Filmvorführungen – Verfahren und Apparate zur Einkristallzüchtung – Übungen, Demonstrationen und Filmvorführungen zur Einkristallzüchtung – Verfahren zur Kornkristallisation – Überblick über die Ausrüstung für die Kornkristallisation – Kristallisatoren zur einfachen Kornkristallisation aus Lösungen – Auswahl- und Auslegekriterien für Kristallisatoren für die einfache Kornkristallisation aus Lösungen – Übungen im halbtechnischen Massstab – Demonstration.

Nächste Veranstaltung: 18. bis 20. März 1980 in Duisburg

Auskunft, Anmeldung und Programme:

VDI-Bildungswerk, Graf-Recke-Strasse 84, D-4000 Düsseldorf 1, Telefon 0211/6214214

Planung und Bau verfahrenstechnischer Anlagen

Projektmanagement und Fachplanungsfunktionen

Dipl.-Ing. G. Bernecker, Hemsbach/Bergstrasse

Das Seminar wendet sich in erster Linie an Diplomingenieure und Ingenieure, ferner an Chemiker, Chemie-Ingenieure und

auch an Kaufleute, die verantwortlich bei der Projektleitung oder bei der Lösung von Teilaufgaben mitwirken.

Projektleitung als technisch-wirtschaftliche Organisationsaufgabe – Projektorganisation und -leitung beim Bau verfahrenstechnischer Anlagen – Gesetzliche Grundlagen für Anlagenbau und -betrieb – Arbeitssicherheit – Genehmigungsverfahren – Behördenverkehr – Das Vorprojekt mit Kostenschätzungen, Wirtschaftlichkeitsberechnungen, Finanz- und Grobterminplanung – Verfahrensentwicklung – Verfahrensauslegung mit Verfahrensschema – Planungsabwicklung – Projektleitung – Terminplanung – Planungsabwicklung/Fortsetzung – Planungsabwicklung für Apparate, Maschinen etc. – Beschaffung: Kaufvertrag, Organisation, – Terminverfolgung – Montage – Funktionsprüfungen und Inbetriebnahme.

Nächster Termin:

30.1. bis 2.2.1980 in Düsseldorf

19. bis 22.3.1980 in Frankfurt

Auskunft, Anmeldung und Programme:

Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Graf-Recke-Strasse 84, Postfach 1139, 4000 Düsseldorf, Telefondurchwahl 0211/6214214, Fernschreiber 08586525 vdi

Coffee Science Symposium

June 16–20, 1980 – London, GB

The 9th International Symposium will take place at the International Coffee Organization Headquarters, 22 Berners Street, London W.1., organized by ASIC (the international scientific association for promoting research into all aspects of coffee). The fields covered will be coffee, physiological aspects; coffee chemistry; processing technology; and agronomical improvements. Ten plenary lectures will provide reviews in these fields. Offers of short technical communications and interest in participating are both welcomed. Enquiries should be addressed to:

Professor D. Reymond, Société d'Assistance technique pour Produits Nestlé S.A., Case postale 88, CH-1814 La Tour de Peilz (Swiss)

Buchbesprechungen

The Control of the Reactivity of Solids

By V. V. Boldyrev, M. Bulens and B. Delmon.

1979, VIII + 226 pages. Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam + New York. Price bound US\$ 46.25

Das Interesse an der Reaktivität fester Stoffe hat unter akademischen Autoren in den letzten Jahrzehnten stark zugenommen. Für die Technologie und die Chemieindustrie bestand es seit jeher, und zwar auch auf dem Gebiet organischer Stoffe. Wenn man auf diesem Hintergrund die neue Monographie hierüber durchliest, hat man einigermassen zwiespältige Gefühle. Mit 226 Seiten die kontrollierenden Faktoren beschreiben zu wollen, kann dem Gebiet der Reaktionen in und an festen Stoffen nicht frommen. Schon der Titel ist nicht ganz zutreffend für den Buchinhalt. Die Autoren lassen vollständig bewusst alle röntgenographische, elektronenmikroskopische und elektronendiffraktographische Evidenz beiseite, von Auger-Elektronen, XPS, LEED und Sekundärionen-Massenspektrometrie ganz zu schweigen. Sie schreiben auf S. 67 «We are aware of such studies [...]». Als schwache Entschuldigung behaupten sie, sich auf die wirklich kontrollierenden Faktoren beschränken zu müssen, sowie auch auf Effekte von «greater generality and of greater magnitude», was auch immer das heissen soll. Damit ist das Unternehmen schon gescheitert, und die hunderte von Referenzen und kinetischen Reaktionsdiagrammen, durch die sich der Leser dann kämpfen muss, fruchten auch nichts. Die Bibliographie ist – jedenfalls vom Ersteller – vorwiegend auf Selbstzitationen aufgebaut, und unter den nichtrussischen Literaturzitaten finden

wir einige etwas fragwürdige Arbeiten. Die wichtigen Zitate gehen vollständig in den weniger wichtigen unter oder fehlen zum Teil. – Zum Satz des Buches müssen wir die Feststellung treffen, dass er unangenehm zu lesen ist und einige ärgerliche Druckfehler enthält. Insgesamt ist das Buch ein interessanter Diskussionsbeitrag, wird aber dem Anspruch der Autoren nicht gerecht, und schon gar nicht dem Titel des Werks. Der Preis ist daher als übersetzt zu bezeichnen.

R. Giovanoli

Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis

(Reactivity and Structure/Concepts in Organic Chemistry. Vol. 4) By W. P. Weber and G. W. Gokel. XV + 280 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1977. Bound DM 64,70

Zweiphasen-Reaktionen sind in Mode gekommen, und Modetorheiten sind dann nicht ausgeblieben. So mag sich mancher von derlei Thematik übersättigt fühlen und zu einer Abwehrhaltung neigen, wenn er nach mehreren guten und inhaltreichen Übersichtsartikeln nun gar eine Monographie über phasenübertragungskatalysierte Reaktionen vorgelegt bekommt. Doch eine genauere Prüfung beseitigt solche Vorurteile. Die vorliegende Zusammenfassung überzeugt vor allem aus zwei Gründen: die einschlägige Literatur ist bis anfangs 1977 nahezu lückenlos aufgeführt, und sie kann rasch gesichtet werden, weil der Stoff – kapitelweise streng gegliedert und zu zahlreichen Tabellen «verdichtet» – ungewöhnlich übersichtlich angeordnet ist (Ausrutscher wie auf S. 202, wo sich Azid-Gruppenübertragungen bei den Amin-Alkylierungen eingenistet haben, sind selten). So darf auch das nicht übermässig umfangreiche Sachregister (kaum 7 Seiten) als ausreichend gelten.

Der Text, obwohl vorbildlich knapp und sachlich, lässt sich sehr angenehm lesen. Druck und Formelbild sind gut. Die Unsitte, Literaturzitate ans Kapitelende zu stellen anstatt sie am Ende des Buches oder – besser – unten auf der jeweiligen Seite abzu- drucken, ist wohl nicht mehr auszurotten. Aber hätte uns der Verlag bei einem Seitenpreis von rund 23 Pfennig nicht wenigstens den Flatterrand ersparen können?

M. Schlosser

Inorganic Chemistry Concepts. Inorganic Molecular Dissymmetry

Vol. 4. By Yoshihiko Saito. 1979. 107 figs., 28 tables. IX + 167 p. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Cloth DM 78,-

Der Autor des Bandes ist eine der prominenten Persönlichkeiten der japanischen Koordinationschemie, die sich – nicht zuletzt unter seinem Impuls – schon lange intensiv mit der statischen Stereochemie von Metallkomplexen befasst. Prof. Yoshihiko Saito verdanken wir u.a. die erste Bestimmung der absoluten Konfiguration eines chiralen oktaedrischen Metallkomplexes, $(+)\text{-D-Co(en)}_3^{3+}$.

Der Band behandelt die heute verfügbaren physikalischen Methoden zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Metallkomplexen: Eintristall-Röntgen- und Neutronen-Beugung (31 S.), einschliesslich der anomalen Dispersion. Ein Kapitel über die Bestimmung von Elektronendichte-Verteilungen in Komplexen aus Röntgenbeugungsdaten (27 S.) leitet über zu einer Diskussion der Zirkulardichroismus-Spektroskopie (40 S.). Jedes dieser Kapitel gibt eine kurze Einführung in die behandelte Methode und diskutiert dann deren Ergebnisse, bevorzugt an klassischen Co(III)-Aminkomplexen. Ein Kapitel (36 S.) behandelt systematisch strukturelle und energetische Aspekte von Chelatkomplexen dieser Stoffklasse. Ein kurzes Kapitel (9 S.) befasst sich mit der Konformationsanalyse mittels empirischen Kraftfeld-Berechnungen; die experimentelle Untersuchung von Konformeren-Gleichgewichten mit NMR-Methoden wird nicht behandelt.

Das Buch spiegelt die grosse persönliche Erfahrung des Autors wider, bietet eine lesbare, erste Einführung in die behandelten Methoden und präsentiert übersichtlich den neuesten Stand der

Ergebnisse auf eng umschriebenen Gebieten (die Literatur ist – nicht ganz vollständig – bis 1978, z.T. bis 1979 zitiert). Es kann allen empfohlen werden, die sich für Röntgenkristallographie oder die Stereochemie von Metallkomplexen interessieren oder interessieren lassen möchten.

W. Marty

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. S – Schwefel, Ergänzungsband 2 Schwefelhalogenide. Hauptredakteur: H. Bitterer. 1978. 16 Fig. XXIV, 310 Seiten. Springer-Verlag, Heidelberg/Berlin/New York. Preis gebunden DM 714,-.

Die rapide Entwicklung auf dem Gebiet der Schwefel-Chemie führte dazu, dass eine Reihe von einschlägigen Gmelin-Ergänzungsbanden erscheinen werden, obschon im Vergleich zu andern Elementen die letzten Bände über Schwefel vergleichsweise neu, d. h. 15 bis 25 Jahre alt sind. Die umfangreiche Originalliteratur der Jahre 1950 bis 1976 ist im vorliegenden Band zusammengefasst, der die Information über die rund dreissig Moleküle und Molekül-Ionen der Schwefel-Halogen-Verbindungen enthält. Rund zwei Drittel des Bandes (215 Seiten) beschäftigen sich mit den Schwefelfluoriden, während die Jodide noch ganze zwei Seiten beanspruchen. Fast die Hälfte des Bandes ist einer einzigen Verbindung, SF_6 , gewidmet. Mit der gewohnten Perfektion werden die Substanzen nach dem üblichen Schema beschrieben, von den Herstellungsbedingungen über Struktur und physikalische und chemische Eigenschaften bis zu den Angaben über physiologisches Verhalten und Verwendung. Beispielsweise erlaubt die enorme chemische Resistenz und die hochentwickelte Analytik (Erfassung bis 0.01 ppt) die Verwendung von SF_6 als Tracergas in der Meteorologie.

A. Ludi

Einführung in die Theoretische Chemie

Von W. Kutzelnigg. Band 2: Die chemische Bindung. XXXI + 594 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim, Gebunden DM 98,-

Dieser 2. Band gibt einen guten Überblick über den heutigen Stand der quantenmechanischen Theorie der chemischen Bindung. Die Stoffauswahl, vom H_2^+ über π -Elektronen-Systeme, Elektronenmangel- oder -überschussverbindungen, Verbindungen der Übergangselemente bis zu den zwischenmolekularen Kräften, ist umfassend genug, um ein zusammenhängendes Verständnis zu ermöglichen, und wurde überdies bewusst auf Lücken in der bestehenden Literatur ausgerichtet.

Sehr befriedigend und pädagogisch geschickt ist die ständige und kritische Diskussion der unvermeidlichen Näherungsverfahren, wobei die in den letzten Jahren gesammelte Erfahrung mit *ab initio* Rechnungen gebührend berücksichtigt wird. Dies und die zutreffend ausgewählten Literaturhinweise stellen dieses Buch weit über das übliche Niveau von Lehrbüchern. Es wird damit zu einem nützlichen Wegweiser für den Studenten der Quantenchemie und bleibt gleichzeitig ein gutes Nachschlagewerk für den Fortgeschrittenen.

Viele Eigenschaften der chemischen Bindung, die z.B. bei Reaktionen, photochemischen oder photophysikalischen Prozessen in Erscheinung treten, konnten natürlich im Rahmen dieses Bandes nicht behandelt werden. Es wäre daher sehr wünschenswert, wenn sich der Autor doch noch zur Behandlung derartiger Aspekte der chemischen Bindung in einem 3. Band entschliessen könnte, wie bereits von ihm selbst im Vorwort in Aussicht gestellt wird.

R. Pasternak, K. Lendi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sc, Y, La-Lu Seltenerdelemente. Y, La und Lanthanide. Kristallchemische Grundlagen. Redakteur: Isa Kubach. 2 Fig., XII + 242 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1979. Gebunden DM 551,-.

Im vorliegenden Band wird das Vorkommen von Yttrium und den Seltenerdelementen nach kristallchemischen Prinzipien dargestellt. Der erste Teil ist den 127 Mineralien, die Y oder SE formelmässig enthalten, gewidmet. Nach einer Tabelle mit analytischen Daten (Mittelwerte, Bereich, Zahl, Analysen) folgt eine ausführliche Diskussion über den Zusammenhang zwischen SE-Gehalt und Mineralgenese. Im zweiten Teil werden Mineralien erwähnt, die SE-Elemente als Spuren enthalten. Auch hier findet sich eine erschöpfende Liste mit anschließender Diskussion über den Einfluss der Genese auf den Gehalt. Der Band bietet vorab dem Mineralogen eine Fülle von Informationen. Die Literatur ist bis Ende 1977 ausgewertet.

P. Schindler

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. F-Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 5. Redakteur: D. Koschel. 2 Fig. XX + 226 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1978. Gebunden DM 538,-.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. F-Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 6. Redakteur: D. Koschel. 1 Fig. XVI + 196 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1978. Gebunden DM 462,-.

Die beiden vorliegenden Bände behandeln die Perfluorhalogenorgano-Stickstoffheterocyclen. Teil 5 enthält die drei-, vier- und fünfgliedrigen Heterocyclen sowie sechsgliedrige Heterocyclen mit einem N-Atom. Teil 6 behandelt das umfangreiche Material, das über sechsgliedrige Heterocyclen mit 2 und mehr N-Atomen und über kondensierte Heterocyclen vorliegt. Die einzelnen Kapitel folgen einem einheitlichen Aufbau. Für eine Gruppe ähnlicher Verbindungen werden zunächst die Syntheseverfahren (mit Angaben über die Ausbeute) besprochen. Anschließend werden die physikalischen Eigenschaften (Smp., Sdp., Spektren) in Tabellen präsentiert. Das chemische Verhalten ist nach Reaktionstypen geordnet. Am Schluss folgen Angaben über biochemische Wirksamkeit und Verwendung. Die Literatur ist bis Ende 1975 ausgewertet.

P. Schindler

The study of ionic equilibria

An introduction. By H. Rossotti. XII + 194 pages. Longman Group Limited, Harlow 1978, prize paperback £ 5.95.

Dieses Buch überbrückt die Kluft zwischen der elementaren Behandlung von Lösungsgleichgewichten in Lehrbüchern und den hochspezialisierten Monographien, die sich vor allem an den dafür interessierten Forscher wenden.

Der Autor versucht, einen kritischen Überblick über die experimentellen und rechnerischen Methoden zur Bestimmung von Ionengleichgewichten in Lösungen zu vermitteln. Das Buch behandelt sowohl einfache Dissoziationsgleichgewichte von einprotonigen Säuren wie auch die Bildung von polydentaten Metallkomplexen oder die Bindung von Ionen an biologische Makromoleküle. Es ermöglicht, mit wenig mathematischem Aufwand, ein Optimum an quantitativen Aussagen zu machen. Daneben erhält der Leser eine Fülle von Angaben über die Konstruktion graphischer Darstellungen von Gleichgewichtssystemen.

Dieses Buch kann als Hilfsmittel zum Studium bestens empfohlen werden.

Chr. Müller

Advances in Biochemical Engineering

Von T.K. Ghose, A. Fiechter and N. Blakebrough. Vol. 12, Immobilized Enzymes II. 1979. 99 figs. VII + 253 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Cloth DM 98,-.

The book contains five independent contributions, mainly

reviews, treating various enzyme engineering topics.

H.M. Koplove and C.L. Cooney in "Enzyme Production during Transient Growth" survey the present knowledge of the dynamics of protein synthesis during transient growth. Studies are cited both from fundamental molecular biology and from investigations of a more general scope, with emphasis upon enzyme synthesis during unbalanced growth. Extensively discussed is the Maaloe's model for the control of macromolecular synthesis with the conclusion that at least for those enzymes that are positively growth associated, it is possible to achieve selective and rapid synthesis by imitating unbalanced growth (89 references).

R.D. Schmid in his review "Stabilized Soluble Enzymes" reports first on enzyme denaturation, summarizing the effects of different denaturation agents advantageously in a table form. Storage stability and operational stability are not treated separately. In the following section three major ways for stabilization of soluble enzymes are discussed: screening for enzymes with enhanced intrinsic stability, addition of stabilizing compounds, and chemical modification. A chapter on technical application of stabilized enzymes is added and it is mainly the patent literature which is discussed there. The review is supported by a number of useful tables and graphs (347 references!).

"The Use of Co-Enzymes in Biochemical Reactors" is a review written by S.S. Wang and C.K. King. Classification of coenzymes is presented; various regeneration methods are discussed and critically evaluated. Reactors for enzyme-coenzyme systems are surveyed (133 references).

C. Wandrey and E. Flaschel present their study "Process Development and Economic Aspects in Enzyme Engineering: Acylase L-Methionine System". Engineering and economic aspects of the enzymatic optical resolution of amino acids are thoroughly discussed. The use of native enzyme in ultrafiltration unit is compared with carrier-fixed reactor (67 references).

"The Rational Design of Affinity Chromatography: Separation Processes" by D.J. Graves and Y.T. Wu is the last contribution. After the theoretical description of the process and the models, the practical methods for experimental determination of important process parameters are given (38 references).

The content of this volume is well organized and clearly presented as it is a rule in this series.

J.E. Prenosil

Elementare Bindungslehre, Band 1

Arbeitsbuch und Repetitorium von Arnold Arni. 1978. IV + 148 Seiten, Abb. 1 Klapptafel, Verlag Diesterweg Salle Frankfurt a. Main/Berlin/München; Verlag Sauerländer Aarau/Frankfurt a. M./Salzburg. Ringbuch DM 9,90.

Elementare Reaktionslehre, Band 2

Arbeitsbuch und Repetitorium von Arnold Arni, Mitarbeit Klaus Neuenschwander. 1979. 152 Seiten, Abb., gleicher Verlag. Ringbuch DM 9,90.

Die Arbeitsbücher «Elementare Bindungslehre» (Bd 1) und «Elementare Reaktionslehre» (Bd 2) von A. Arni (der zweite Band unter Mitwirkung von K. Neuenschwander) sind knapp gefasste Repetitorien welche den Repetitionsstoff im Text enthalten. Der Inhalt entspricht ungefähr demjenigen der umschrieben ist im Rahmenprogramm 1979 der Vereinigung schweizerischer Naturwissenschaftler für den Chemieunterricht an Mittelschulen. Neuartig ist die Organisation des Lehrstoffes: Kleine Lernschritte mit konzentrierter Information und anschliessenden Fragen auf einer Seite, Antworten welche noch zusätzliche Informationen enthalten auf der nächsten Seite. Nach einem Kapitel von 5 derartigen Lernschritten folgt eine Serie von beantworteten Testfragen. Lehrstoff und Fragen sind auf linksliegenden (geraden) Seiten, Antworten auf rechtsliegenden (ungeraden) Seiten gedruckt. Durch diese Anordnung wird ein vor- und zurückblättern wie bei vielen programmierten Lehrbüchern

vermieden. Der Inhalt ist klar, einfach und verständlich dargestellt. Es wird nur ein Minimum an mathematischen Überlegungen verwendet. Gerechnet wird im Zusammenhang mit pH-Werten (nur ganzzahlige) und in einem beschränkten Rahmen mit dem Löslichkeitsprodukt. Die Fragen sind von leichtem bis mittlerem Schwierigkeitsgrad, ausgesprochen schwierige Fragen sind selten, würden auch nicht dem Zweck der Bücher entsprechen. Der Hauptmangel liegt wohl im Fehlen eines Stichwortverzeichnis; der Lernende kann aber aus dieser Not eine Tugend machen und sich beim Durcharbeiten ein Verzeichnis der Begriffe selbst anlegen. Der Stil wirkt an gewissen Stellen etwas informell, so z.B. wenn festgestellt wird, dass bei Dimethylether am Sauerstoffatom zwei CH_3 -Gruppen «hängen» oder wenn das Sieden «umso eher» eintritt je tiefer der Druck ist. Für viele wird die Verwendung von Einheiten im Zusammenhang mit Löslichkeitsprodukten und Gleichgewichtskonstanten befremdend wirken.

Bei diesen Mängeln handelt es sich aber um Kleinigkeiten die den Wert dieser Bücher als solide Repetitorien in keiner Weise herabsetzen. Die beiden Bände können jedermann empfohlen werden der sich in die allgemeine Chemie einarbeiten möchte oder der sein Wissen in diesem Gebiet festigen oder testen möchte.

D. Züch

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. W – Wolfram, Ergänzungsband A 1 Metall, Technologie. Von Friedrich Benesovsky. 1979. 40 Fig. XX + 241 Seiten. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 551,-.

Die Zahl der Anwendungsgebiete von Wolfram hat seit der letzten Auflage des einschlägigen Gmelin-Bandes (1933) gewaltig zugenommen. In den verschiedensten Bereichen – Elektronenröhren, Triebwerke, Hochtemperaturöfen – wird Wolfram wegen seiner thermischen Eigenschaften als Werkstoff gebraucht. Entsprechend sind in der Technologie dieses Metalls sehr viele Neuentwicklungen zu verzeichnen. Im vorliegenden Band behandelt das erste Kapitel die Aufbereitung von Wolframernzen und die Rückgewinnung aus Abfällen und Rückständen. Die verschiedenen Reaktionen zur Darstellung des reinen Metalls sind im nächsten Kapitel zusammengestellt, während das dritte Kapitel den technischen Verfahren der Wolframherstellung gewidmet ist. Der folgende Abschnitt bringt eine Übersicht über besondere, für die Praxis wichtige Formen von Wolfram, Plattieren, Sputtern, Whiskers etc. Der Band schliesst mit einer knappen Zusammenstellung der Verwendungsgebiete von Wolfram. Die bis Ende 1978 ausgewertete Literatur enthält naturgemäss sehr viele Patentschriften.

A. Ludi

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Auflage. Band 53: Borverbindungen, Teil 19: Bor-Halogen-Verbindungen. XXII, 343 Seiten + 5 Figuren. Redakteure: K. Niedenzu et al., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Gebunden DM 782,-.

Der Band behandelt vorab neutrale und ionische Spezies B_mX_n (X : F, Cl, Br, J; $m = 1, 2$; $n = 1, 2, 3, 4$), sowie perhalogenierte Polyborane. Kapitel 1 behandelt die BX und BX_2 Spezies, unter denen das mit N_2 isoelektronische BF den grössten Raum beansprucht, da es das Interesse der Theoretiker geniesst. Die folgenden drei umfangreichen Kapitel behandeln die Trihalogenborane BX_3 . Neben Angaben über Herstellung und thermodynamische Eigenschaften finden sich zahlreiche spektroskopische Informationen, die in übersichtlich gehaltenen Tabellen zusammengefasst sind. Die Angaben über das chemische Verhalten beschränken sich im wesentlichen auf die Komplexbildung mit Äthern, Ketonen, Aldehyden und Estern, da die Produkte der Reaktionen mit anderen Stoffen (z.B. mit Aminen) bereits in früher erschie-

nenen Bänden besprochen sind. Der Band schliesst mit kürzeren Abschnitten über Verbindungen vom Typ $BX_3X_2X_3$, über Tetrahalogenidborane, über perhalogenierte Polyborane, sowie mit einem längeren Kapitel über die Schwingungsspektren von BX_3 -Addukten mit Lewis Basen. Die Literatur ist bis Ende 1976 ausgewertet.

P. Schindler

Praktische Nomographie

Von C. Bliefert, G. Dehms und G. Morawietz. VIII + 204 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1977, Broschiert DM 42,-.

Unter Nomographie versteht man die Konstruktion und Anwendung graphischer Rechentafeln (Nomogramme) zur Auflösung von Funktionszusammenhängen zwischen mehreren Variablen. Dank ihrer Einfachheit (einzige Voraussetzung zum Gebrauch eines Nomogramms ist die Kenntnis der zugeordneten, genau definierten Ableseprozedur) haben nomographische Methoden besonders in der technischen und Ingenieurpraxis breiten Eingang gefunden.

Das vorliegende Werk bringt eine lehrbuchmässige Einführung in das Gebiet, wobei die wichtigsten Nomogrammklassen (Netznomogramme einschliesslich der Dreieck-Koordinatensysteme; einfache und zusammengesetzte Leitertafeln) recht ausführlich besprochen werden und auch einige weniger gebräuchliche Typen wie Gleitkurven- und Kreuzfluchttafeln ihren Platz erhalten. Der Stoff ist klar gegliedert, der Text trotz einer gewissen Weitschweifigkeit gut lesbar, die Verständlichkeit wird durch zahlreiche Beispiele und Aufgaben gefördert. Eine tabellarische Übersicht über ausgewählte Schlüsselgleichungen und ihre Darstellungsmöglichkeiten erleichtert dem Praktiker die Auswahl des geeigneten Nomogrammtyps.

Die Autoren stellen in ihrem Vorwort fest, dass die Nomographie auch im Zeitalter der Rechenelektronik durchaus ihre Daseinsberechtigung habe. Der Rezensent bekennt allerdings, dass er sich auch nach der Lektüre des Buches nur zögernd entschliessen könnte, die Nachteile eines graphischen Verfahrens, nämlich zeitraubende Konstruktion und begrenzte Genauigkeit, in Kauf zu nehmen, wenn ein programmierbarer Taschenrechner, vom Kleincomputer ganz zu schweigen, das gewünschte Resultat schneller und mit höherer Stellenpräzision zu liefern imstande ist. Er hätte eine Entscheidungshilfe in Form eines kritischen Vergleichs der Leistungsfähigkeit zeichnerischer und numerischer Verfahren sehr begrüsst.

E. Schmidt

Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen

Von Ian Fleming. 1979. X, 292 Seiten, 142 Abb. + 21 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/New York. Paperback DM 44,-.

Mit diesem Buch versucht der Autor, störungstheoretische Ansätze zur Behandlung chemischer Reaktivitätsfragen, insbesondere das Gedankengut der Grenzorbitalanalyse, anhand zahlreicher Anwendungsbeispiele aus dem Bereich der organischen Chemie verständlich zu machen. Er wendet sich dabei an eine Leserschaft, von der praktisch keine mathematischen und/oder orbitaltheoretischen Vorkenntnisse erwartet wird. Entsprechend umgeht er eine an sich wünschenswerte, übersichtliche und kritisch würdigende Darstellung der wesentlichen Grundlagen und Eigenschaften des theoretischen Modells. An ihre Stelle tritt eine etwas forciert wirkende Einführung, bei der ein gewisses Unbehagen des Autors spürbar wird: die Hemmung, zu viel zu sagen, und die Sorge, beim Notwendigen zu verdrängen. Im Zentrum der Erörterungen steht eine Ende der sechziger Jahre hergeleitete störungstheoretische Formel, mit der die Reaktivität von π -Elektronensystemen oft, wenn auch mit wechselndem Erfolg behandelt worden ist. Sie wird als gegeben hingestellt und erst durch ihre Anwendungen allmählich begründet. Der Autor ist bemüht, anhand verschiedentlich eingestreuter Gegenbeispiele auf Grenzen und Unzulänglichkeiten der einfachen Orbitalvorstellungen hinzuweisen. Der Verzicht auf eine nähere Erörterung

der theoretischen Grundlagen bringt es aber mit sich, dass Grenzen und Gefahren des zugrunde liegenden störungstheoretischen Modells für den nicht eingeweihten Leser kaum ersichtlich sind. Dies ist wohl auch nicht das primäre Anliegen des Autors; sein Versuch, den theoretisch unbelasteten Chemiker durch eine farbige Palette chemischer Probleme zu orbitaltheoretischen Überlegungen anzuregen, dürfte ihm weitgehend geglückt sein.

Beim vorliegenden Buch handelt es sich um eine deutsche Übersetzung der englischen Originalfassung. Sie stellt keine stilistische Glanzleistung dar, vermittelt aber eine im grossen und ganzen sinngetreue Wiedergabe des Originaltextes; entsprechend sind auch einige inhaltliche Fehler aus dem Englischen ins Deutsche hinübergerettet worden. Die Lektüre der deutschen Übersetzung wird leider durch zu zahlreiche Druckfehler etwas erschwert.

Klaus Müller

Neue Zeitschrift/New Periodical

Polymer Degradation and Stability.

An International Journal.

Edited by Prof. N. Grassie, Chemistry Department, The University of Glasgow G 12 800, Scotland (Applied Science Publishers). Nr. 1 of Volume 1 appeared in February 1979.

Polymer Degradation and Stability deals with the degradation reactions and their control which are of vital importance during the three principal phases in the life of polymers.

Firstly, reactions occur during processing when the constituent materials are subjected to heat, oxygen and the possible effects of mechanical stress. Secondly, reactions occur during the useful life of the polymers when oxygen and sunlight are the most important deteriorative agencies; although in the more specialised applications degradation may be induced by high energy radiation, ozone, atmospheric pollutants, mechanical stress, bacterial action, hydrolysis and many other influences. Thirdly, reactions occur in materials which, although sufficiently stable during their useful lives, are designed to deteriorate rapidly into the environment when discarded, thus assisting pollution control.

These reactions are studied both for their pure scientific and academic interest as well as for commercial and industrial considerations.

The journal also deals with the many new instrumental analytical methods of which full use has been made during the past few decades, amidst the development of interest in this kind of chemistry, especially the various spectrometric, chromatographic and thermal analysis techniques.

Types of Contributions

Original papers	Reports of conferences
Review articles	and meetings
Case studies	Book reviews
Short communications	Letters to the Editor

Manuscripts for consideration can be sent to the Editor, to a local member of the Editorial Board for submission to the Editor, or to the publisher.

Subscriptions

Four quarterly issues per volume (16.5×24 cm); volume 320 pages. Subscription orders should be addressed to:

Applied Science Publishers Ltd, Ripple Road, Barking, Essex, England

Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

Laboratoriums- und Apparatetechnik

Flüssigchromatograph Serie 3B

Perkin-Elmer stellt mit den mikrocomputer-gesteuerten Flüssigchromatographen der Serie 3B ein neues Doppelpumpengerät vor, welches auf den erfolgreichen Chromatographen der Serie 3 basiert.

Die Serie 3B bietet erstmalig die Möglichkeit einer Rechnerkoppelung im Zweiwegdialog zwischen dem Datensystem und dem Chromatographen. Hierdurch wird die Serie 3B zum neuen Hauptelement einer Reihe von Gerätemodulen in der Flüssigchromatographie mit dem Ziel einer automatisierbaren Methodenerarbeitung.

Neben der Möglichkeit der freien Programmierbarkeit aller Chromatographieparameter lassen sich diese als bis zu zehn unabhängige Methodensets in der angekoppelten Chromatographie-Datenstation Sigma 10 abspeichern. Diese Methoden können unterschiedlichen Proben zugeordnet werden und lassen somit eine individuelle Analyse derselben zu.



Die Kombination von bis zu fünf unterschiedlich programmierbaren Zeitsegmenten ergibt eine nahezu unbegrenzte Flexibilität in der Lösungsmittel-Zusammensetzung. Neben isokratischer, linearer oder nichtlinearer Gradientenbetriebsweise, kann das Lösungsmittel auch flussprogrammiert werden. Die beiden Pumpensysteme lassen sich zudem selbstverständlich in unabhängiger Betriebsweise für zwei getrennte chromatographische Systeme verwenden.

Flussgeschwindigkeiten von 0.1 bis 60 ml/

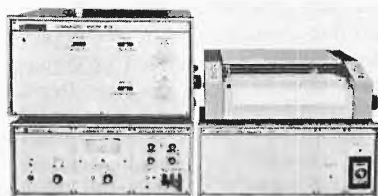
min ermöglichen die analytische und präparative Betriebsweise mit dem gleichen Gerät. Die anerkannt einfache und sichere Bedienung der Serie 3B Flüssigchromatographen wird durch die Mikroprozessor Steuerung sichergestellt.

An diesem Flüssigchromatographen wird sich jedes Spitzengerät messen müssen.

Leserdienst 15

Isotachophorese – Neue Methode zur Trennanalyse

Das neue Gerät von Shimadzu, Modell IP-1B basiert auf einem vollständig neuen Prinzip der Ionenanalyse, wie z.B. anorganische Anionen, metallische Ionen, biologische Polymere, Nukleinsäuren, Enzyme und Metaboliten.



In den herkömmlichen Techniken der Elektrophorese ist es notwendig, die Probe auf einen Träger (Filterpapier, Celluloseacetat) aufzugeben.

Bei der Kapillar-Isotachophorese wird kein Träger oder Packungsmaterial benötigt. Die Probe wird zwischen zwei Elektrolyten, Folge- und Leitelektrolyt, in eine Kapillare eingegeben.

Der grosse Vorteil dieser Methode ist:

- Enzyme können ohne Aktivitätsminderung getrennt und analysiert werden.
- Probenvorbereitung entfällt.
- Proteine können ohne Derivatisierung analysiert werden.
- Analysen können bei jedem pH-Wert durchgeführt werden.
- Salze werden ohne Derivatisierung analysiert.
- Probenbehandlung wie färben oder entfärben sind nicht nötig.
- Es wird kein Densitometer benötigt.

Als Detektor für die Analysen der getrennten Zonen innerhalb der Kapillare wird der von Shimadzu speziell entwickelte Potential-Gradienten-Detektor verwendet.

Dieser zeichnet sich durch seine Universalität, seine Temperaturunabhängigkeit und seine hohe Auflösung aus.

Anwendungsgebiete der Isotachophorese

- Lebensmittelindustrie
- Pharmazeutische Industrie
- Wasser- und Abwasseranalyse
- Biochemie (Proteine, Peptide)
- Klinische Chemie
- Analyse von Detergenzien
- allgemeine chemische Industrie

Leserdienst 16

Der Mini-Minc von Digital Equipment Corporation S.A.

Zum ersten Mal präsentierte sich auf der Inteltec ein neues Mitglied der Minc-Laborcomputer-Familie von Digital Equipment: Mit dem Mini-Minc steht jetzt ein neuer, preiswerter Dialogrechner zur Verfügung, bei dem die volle Computerkapazität des grösseren Minc-Systems in einer kompakten Tischversion untergebracht ist. Der Mini-Minc kann in der Forschung, im Ingenieurwesen und im Management ebenso eingesetzt werden, wie zur Datenauswertung in der Laboranwendung. Über 60 einfach anzuwendende Programme in der BASIC-Sprache stehen für numerische, statistische, Hintergrund- und Finanzanalysen zur Verfügung. Wie schon der Minc, so verlangt auch der Mini-Minc keine besonderen Vorkenntnisse in der Programmierung, da er mit dem kompletten Begleitbuch zum Selbststudium geliefert wird, das den Benutzer durch die gesamten Anwendungsmöglichkeiten des Systems führt.

Programme, die auf dem Mini-Minc entwickelt wurden, können ohne Änderung auch auf grösseren Minc-Systemen über die kompatiblen Floppy-Disk-Laufwerke gefahren werden. Die Befehlssprache der Systeme ist identisch. Dieser hohe Grad der Kompatibilität kommt dem Anwender besonders dann entgegen, wenn er den Ausbau zu weiteren Systemen beabsichtigt – die Investition bleibt in jedem Falle wirtschaftlich. Der Mini-Minc kann sowohl als Stand-Alone-Einheit als auch im Verbund mit anderen Systemen eingesetzt werden, da er mit serieller Kommunikations-Schnittstelle und -Software ausgerüstet ist.

Der Mini-Minc basiert auf dem bewährten LSI-11-Mikrocomputer und doppeltem Floppy-Disk-Speicher mit einer Kapazität von 512 K-Byte. Zusammen mit dem 64 K-Byte-Hauptspeicher bietet er dem Benutzer die volle Computerleistungsfähigkeit in der Tischversion.

Die Daten können sehr einfach dargestellt werden, denn das Bildschirmterminal VT 105 verfügt über umfangreiche alphanume-



rische und grafische Wiedergabemöglichkeiten. So können 2 512-Bildpunktgrafiken entweder als Punktzeichnung, Histogramm oder mit unterschiedlicher Tönung dargestellt werden. Auch können Zeichnungen als ganzes nach links oder rechts verschoben werden, wenn neue Zeichen hinzugefügt werden. Die Software erlaubt es dem Benutzer, die Zeichenanordnung mit einer einzigen Einstellung vorzunehmen.

Das VT105 verfügt ausserdem über weichen Bilddurchlauf, Unterstreichung, Fettschrift oder Normalschrift, invertierte Darstellung (heller Hintergrund, dunkle Zeichen) und Splitting des Bildes, wobei der Benutzer die Grösse des abgeteilten Bildschirmausschnittes selbst festlegen kann. Das VT105 kann auch an Fernsehbildschirme oder Hardcopygeräte über einen RS-170-Videostandardausgang mit einer Frequenz von 50 Hertz angeschlossen werden.

Die Integration dreier serieller Schnittstellen erlaubt den wahlweisen Anschluss an Drucker, verschiedene Laborinstrumente und Ein- und Ausgabereinheiten wie Digital-Umsetzer oder zeichnende Terminals. Um die Kapazität von Grosscomputern und deren Datenspeichermöglichkeiten auch dem Mini-Minc-Benutzer zugänglich zu machen, ist eine dieser Schnittstellen so ausgelegt, dass der Mini-Minc über synchrone Modems als Satellit an ein externes Hauptrechner-System angeschlossen werden kann. Die Übertragung von synchronen und asynchronen Informationen erfolgt bei einer Geschwindigkeit von 9600 baud.

Leserdienst 22

Ein neuer Micromeritics Auto-Injektor von der IG

Der neue Auto-Injektor 725 von Micromeritics hat seine Zuverlässigkeit in vielen Labors auf der ganzen Welt bewiesen – mehr als jeder andere! Mit diesem mikroprozessorgesteuerten Gerät erhöhen und verbessern Sie die Qualität ihrer HPLC-Serienanalysen auf einfachste Art.

Der Auto-Injektor spritzt max. 64 Muster ein, mit bis zu 3 Einspritzungen pro Muster, also ein Total von 192 Analysen. Die Präzision ist besser als $\pm 1\%$, je nach Art der Muster sogar besser als $\pm 0,15\%$.

Das Gerät arbeitet nach einem patentierten System der positiven Verdrängungsmethode über auswechselbare Einspritz-Loops: Das erlaubt viskositäts-unabhängige Ein-

spritzung von reproduzierbaren, präzisen Mustervolumen mit praktisch vernachlässigbarer Verschleppung.

Das Modell 725 benötigt kein Zubehör wie Gasflaschen etc., ist leicht zu transportieren und schnell an jeden HPLC-Chromatographen anzuschliessen.

Ein Mikroprozessor steuert den Auto-Injektor und kontrolliert die Anzahl der Einspritzungen pro Muster sowie die Einspritz- und Spülzeit zwischen den einzelnen Einspritzungen. Ebenso kann das Modell 725 auch extern durch jeden Integrator angesteuert werden.

Zuverlässigkeit und Einfachheit zeichnen dieses kompakte Gerät aus. Wenn Sie bereit sind, Ihren HPLC-Arbeitsplatz zu automatisieren, dann erledigt das der Auto-Injektor 725 auf einfachste und genaueste Weise für Sie!

Leserdienst 23

Hewlett-Packard stellt ein leistungsfähiges, computergesteuertes Spektralphotometer für den UV/VIS-Bereich vor

Durch Einsatz neuer Technologien hat Hewlett-Packard das Hochgeschwindigkeits-Präzisions-Spektralphotometer HP-8450 A entwickelt, welches durch seine aussergewöhnlichen Spezifikationen besticht. Beurteilungskriterien, wie z.B. Streulicht, Stabilität, Rauschen und Linearität sind durch einen neuen Parameter ergänzt worden – die Zeit.



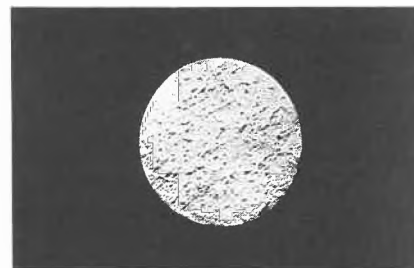
Die einzigartige, optische Geometrie erlaubt, in Verbindung mit dem eingebauten Mikrocomputer, bislang nicht mögliche Messungen durchzuführen. Das gesamte Spektrum der Proben, von 200–800 nm, wird in einer Sekunde gemessen und registriert. Bis zu sieben verschiedene Komponenten einer Probe werden in 10 Sekunden quantifiziert. Das bedeutet einen Probenumsatz von ca. 400 Proben pro Stunde. Die statistische Auswertung wird automatisch vorgenommen und auf dem eingebauten Bildschirm zur Anzeige gebracht. Bei Kinetikmessungen wird simultan die gewünschte Ableitung dA/dt , d^2A/dt^2 , dA/dx und d^2A/dx^2 gebildet. Die hohe Präzision wird durch die Mittelwertbildung der Signale über die Zeit und über die spezifische Bandbreite gewährleistet. Weitere Vorteile sind raumsparende Bauweise, interne Diagnostikmöglichkeiten, Anschlussmöglichkeit diverser Peripheriegeräte sowie Anwenderfreundlichkeit.

Das Modell HP-8450 A ist also kein Spektralphotometer üblicher Bauweise. Die neuartige Optik in Verbindung mit dem Mikrocomputer verbessert die Laborproduktivität erheblich.

Leserdienst 24

Glasfaserpapier für Staubsammelproben

Für das Sammeln von Staubproben gibt es jetzt ein neuartiges Glasfaserpapier, das in allen Durchmessern, für die üblichen Staubsammelgeräte passend, lieferbar ist. Da Glasfaser stets mit einem Spektrum von Fremdmetallen verunreinigt ist, muss bis jetzt von jedem Papier eine zusätzliche Blindprobe auf diese Fremdmetalle durchgeführt werden. Bei dem neuartigen Glasfaserpapier wird zu jeder Charge eine Analyse mit dem Fremdmetallgehalt mitgeliefert, so dass man diese Werte von den gefundenen Analysenwerten abziehen kann. Es ist bis 400°C beständig und hat eine Abscheiderate von 99,9% aller Teilchen über 0,3 μm .



Für Korngrössenuntersuchungen bei Luftstaubproben ist auch ein beinahe unzerreissbares Membranfilter mit den bekannten Porengrössen zwischen 0,2 und 5 μm lieferbar. Damit sind alle Schwierigkeiten aus dem Weg geräumt, dass eventuell ein Membranfilter beim Bergen aus dem Probennehmer bricht oder beim Einlegen zerreisst.

Leserdienst 25

Büchi-WetDry-Sorbostat SE-2 und Feuchte-Normal FN-2

Kenntnisse des Feuchteverhaltens hygroskopischer Güter, vor allem der Sorptions-Isothermen, der Hygroskopizität sowie kritischer Feuchte- und Wassergehaltspunkte sind Voraussetzung zur Optimierung von Trocknungsprozessen, Produkte-Qualität und Wirtschaftlichkeit der Produktion.

Mit den neuen Büchi-WetDry-Sorbostaten und der neuen Generation gebrauchsfertiger Feuchte-Normale mit 33 verschiedenen Feuchten zwischen 5 und 99% rF, wird die Durchführung von Sorptions-Messungen noch einfacher und präziser. Bestimmte Sorptionsdaten, Intervalle, oder Wendepunkte einer Sorptions-Isotherme, wie z.B. kritische Wasseraktivität, können mittels speziell hierfür entwickelter Rechenprogramme bestimmt werden.

Der Sorbostat wird im allgemeinen in Bat-

terien von 5 bis 10 Einheiten gebraucht. Jede Sorbostat-Einheit liefert einen Punkt der Sorptions-Isotherme für bis zu 8 Proben. So ist es möglich, bis zu 8 Sorptions-Isothermen in kurzer Zeit bei einem effektiven Arbeitsaufwand von weniger als 1 Tag simultan zu bestimmen.



Die neuen Büchi-WetDry Feuchte-Normale ersetzen die bis heute verwendeten Elektrolytlösungen und eliminieren deren Nachteile. Die Lösungen liefern Feuchtwerte mit 0,1 % Genauigkeit und dies bei Temperaturen zwischen +10 und +100 °C, sind nicht ätzend, sind reaktions- und zersetzungsarm und langfristig lagerungsfähig.

Leserdienst 26

Sicherung von Inertgas-Netzen durch Schleusen

Für die meisten chemischen und pharmazeutischen Prozesse ist die Überlagerung (Begasung, Spülung) mit Inertgas vorgeschrieben, um die Produktionsanlagen zu sichern und sterile Prozessabläufe zu erzeugen.

Das hierzu notwendige Versorgungsnetz ist gegen Verunreinigung durch rückströmende Produkte zu sichern, um Produktions-

ausfall und Instandsetzungskosten zu vermeiden.

Eine bewährte und selbsttätig wirkende Absperreinrichtung ist die Schleusenordnung von 3 Stellventilen mit zugehörigem pneumatischem Steuergerät (siehe Schaltbild). Sie schliesst bei Unterschreiten eines Differenzdruck-Grenzwertes das Eintritts- und Austrittsventil (1) und (2), während das verzögerte Öffnen des Entlüftungsventils (3) auch bei höheren Drücken auf der Betriebsnetz-Seite die Rückströmung in das Inertgas-Netz sicher verhindert.

Bemerkenswert ist ferner, dass diese Schleuseneinrichtung mit N₂ als Hilfsenergie betrieben werden kann und somit als zusätzliche Sicherheit bei Energieausfall die Absperstellung einnimmt. Die Beachtung von Explosionsschutz-Vorschriften ist nicht notwendig.

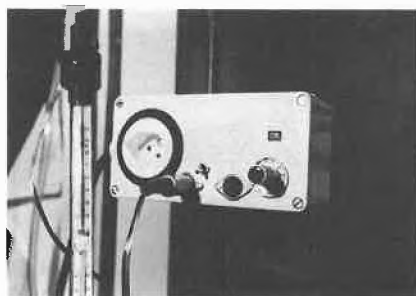
Weitere Einzelheiten enthält die Druckschrift B 009 der Samsomatic Automation mechanischer Systeme GmbH, Frankfurt/Main.

Leserdienst 27

Universal-Laborrelais

Mit diesem vollelektronischen Relais lassen sich insgesamt vier verschiedene Grundfunktionen realisieren.

Je nach Schalterstellung reagiert es wie ein normales Aus- oder Ein-Relais, wie ein Impulszeitrelais oder ein Aus-Relais mit stufenloser Leistungsregelung.



Seine Eingänge sind für den direkten Anschluss konduktiver Flüssigkeitsfühler, kontaktloser induktiv- oder kapazitiv-Schalter, Lichtschranken und Temperaturschalter aller Art, sowie diverser Zusatzgeräte konzipiert.

Anwendung findet das Gerät z.B. bei der Automatisierung von Ionenaustauschersäulen, azeotropen und diskontinuierlichen Destillationen, Filtriervorrichtungen und Abfüllvorgängen etc., aber auch als Volumenzähler oder normales Temperaturregelgerät. Durch einen Verriegelungszusatz wird es zu einem universellen Sicherheitsrelais zur Überwachung von Druck, Temperatur, Füllstand, Leitungsbruch, Durchfluss usw.

Das SEV geprüfte Relais schaltet kontaktlos und verschleissfrei beliebige Verbraucher ohm'scher wie auch induktiver Art bis zu einer Leistung von 1600 Watt.

Leserdienst 28

Automatisches Gasflaschen-Umschaltgerät

Dieser Gasflaschen-Monitor von der Firma Heraeus sollte überall dort eingesetzt werden, wo bei minimalem Wartungsaufwand – vor allem an Wochenenden – ständige Bereitschaft der Gasversorgung gewährleistet sein muss: In Laboratorien, in Krankenhäusern, bei Anlagen öffentlicher Versorgungsbetriebe usw.

Der Gasflaschen-Monitor verhindert Unterbrechungen in der Gaszufuhr infolge leer werdender Gasflaschen. Er eignet sich für verdichtete und flüssige Gase, nicht für brennbare und aggressive Gase.

Verlangen Sie den Detailprospekt mit

Leserdienst 29

Neue Firmenschriften

LOGON, Microcomputer-Zeitschrift

Microcomputer können viel, ohne Programme und Interface aber überhaupt nichts. Oft scheitert eine Computer-Anwendung an der mangelnden Fantasie bei dessen Einsatz. Die Firma Logon AG gibt regelmässig eine Billig-Zeitschrift (Fr.2.–) mit vielen Programmtips und technischen Kniffs für Microcomputer-Benutzer heraus. Es werden laufend Neuheiten aus USA, Eigenentwicklungen von Amateuren sowie technische und kommerzielle Anwendungsbeispiele für Labor und Kleinbetrieb vorgestellt.

Die erste Nummer ist gratis erhältlich mit: Leserdienst 30

«Am Anfang stand eine Idee ...

... die Umwandlung von Licht in elektrische Energie mit Hilfe einer Photozelle. Nach erfolgreich abgeschlossenen wissenschaftlichen Experimenten war Dr. Lange der erste, der das Selen-Photoelement in den Dienst der Wissenschaft stellte. Zur praktischen Anwendung der Forschungsergebnisse und Nutzung in Messgeräten gründete Dr. Lange im Jahre 1933 ein eigenes Unternehmen, das heute zu den grösseren und bekannteren Photometer-Hersteller in Europa zählt.»

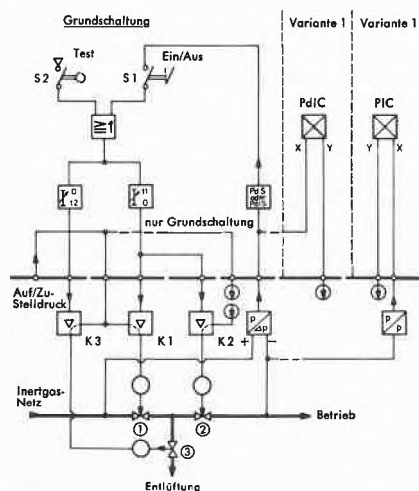
So beginnt der Firmenspiegel, mit dem die Dr. Lange einem breiteren Kreis von Interessenten das heutige Unternehmen vorstellen möchte und aufzeigt, wer und was hinter diesem Namen steht.

In der zwölfseitigen, mehrfarbigen Dokumentation wird die Firmenphilosophie und Zielsetzung aufgezeigt. Aber auch der Weg zum heutigen Unternehmen.

Eine Programmübersicht über die Photometer und Reagenzien für das medizinische Labor und die verschiedenen Messgeräte für die Industrie zeigen den heutigen Umfang auf.

Die Druckschrift wird an Interessenten gratis abgegeben.

Leserdienst 31



Berichte, Informationen

Die 16. General-Konferenz über Mass und Gewicht tagte vom 8. bis 12. Oktober 1979 in Paris

Die Generalkonferenz über Mass und Gewicht (Conférence générale des poids et mesures/CGPM) ist das gesetzgeberische Organ der Meterkonvention. Sie hat zur Aufgabe, die notwendigen Massnahmen zu besprechen und anzuordnen, um das metrische System bekanntzumachen und zu vervollkommen. Im weiteren sanktioniert sie die ihr vom Internationalen Komitee für Mass und Gewicht unterbreiteten messtechnischen Grundbestimmungen. Die CGPM legt das Budget für die vier kommenden Jahre fest und bespricht Vorschläge der Delegierten.

Die 16. Generalkonferenz über Mass und Gewicht hat zwei Anträge ratifiziert, nämlich:

Die Annahme einer neuen Definition der Candela und eine neue Einheit, die auf dem Gebiet der ionisierenden Strahlen und des Strahlenschutzes anzuwenden ist.

Um die Einheitlichkeit der internationalen Einheiten (SI) sicherzustellen und um bei der Messgenauigkeit dieser Grössen Fortschritte zu erzielen, drängte sich eine neue Definition der Candela auf. Die Einheit zur Messung der Lichtstärke musste dem raschen technischen Fortschritt in der Strahlenmessung angepasst werden, um in der Lichtmessung bereits erreichte Genauigkeiten zu ermöglichen. Die vorgesehene neue Definition lautet:

«Die Candela (cd) ist die Lichtstärke einer Quelle in einer gegebenen Richtung, die eine monochromatische Strahlung der Frequenz 540×10^{12} Hertz ausstrahlt und deren Strahlstärke in dieser Richtung 1/683 Watt je Steradian beträgt.»

Die so definierte Candela ist die anwendbare Dosis für die photopische Grösse (Anpassung des Auges an die Tagessicht), die scotopische Grösse (Anpassung des Auges an die Nachtsicht) und der zu definierenden mesopischen Grössen (Anpassung des Auges an die Dämmerungssicht).

In Anbetracht der Bemühungen zur Einführung der SI-Einheiten auf dem Gebiet der ionisierenden Strahlen und der Gefahren, denen der menschliche Organismus durch unterschätzte Strahlungen ausgesetzt ist – der grossen Risiken, die durch Verwechslung der Energiedosis (absorbierte Dosis) und der Äquivalentdosis entstehen können – hat die Konferenz der Äquivalentdosis den besondern Namen *Sievert* (Symbol Sv) für die Einheit auf dem Gebiet des Strahlenschutzes erteilt. Das Sievert entspricht dem Joule je Kilogramm.

Die Energiedosis (absorbierte Dosis) ist die Hauptgrösse für die medizinischen Anwendungen. Im Strahlenschutz ist die Hauptgrösse jedoch die Äquivalentdosis; sie weicht von der absorbierten Dosis lediglich durch einen Gewichtungsfaktor ab. Man könnte somit diese beiden Grössen durch eine einzige SI-Einheit ausdrücken. Verwechslungen zwischen der Energiedosis und der Äquivalentdosis würden aber verhängnisvolle Irrtümer nach sich ziehen: das durch Menschen eingegangene Risiko könnte um den Faktor 20 unterschätzt werden. Aus diesem Grunde verlangen die Spezialisten die Unterscheidung zwischen den SI-Einheiten dieser beiden Grössen, indem sie der Äquivalentdosis den Namen *Sievert* geben. Diese Bezeichnung ist nach dem schwedischen Pionier des Strahlenschutzes *Rolf Sievert* (1896–1966) benannt. Ein zweiter Beschluss über die SI betrifft die *Abkürzung für Liter*. Um die Verwechslungsgefahr zwischen dem Buchstaben l und der Zahl 1 zu vermeiden, haben mehrere Länder das Symbol L anstatt l für die Einheit des Liters eingeführt und ausnahmsweise beschlossen, die beiden Abkürzungen l und L als Einheit-Symbol des Liters einzuführen.

Die Generalkonferenz über Mass und Gewicht hat verschiedene Wünsche und Empfehlungen an die nationalen Laboratorien ausgedrückt, ihre Arbeiten in der Radiometrie weiterzuführen und zu verstärken. Sie lädt diese Stellen ein, Forschungsarbeiten für neue Verwirklichungen der elektrischen Einheiten und die Revision der Temperaturskala voranzutreiben. Die CGPM empfiehlt auch die Weiterführung der Arbeiten über die frequenzstabilisierten Laser.

Zunahme der Anfragen aus dem Publikum

Seit seiner Gründung im Jahre 1966 bezeichnete das schweizerische toxikologische Informationszentrum eine stetige Zunahme der Dienstleistungen. Dies lässt sich mit der Tatsache erklären, dass zwar die Zahl der registrierten schweren Vergiftungen in den letzten Jahren mehr oder weniger konstant geblieben ist, jene der leichten Vergiftungen und der oft prophylaktischen Anfragen aus dem Publikum aber im Zunehmen begriffen ist. Diese Zunahme lässt sich teilweise durch eine verstärkte Öffentlichkeitsarbeit erklären (Merkblätter bei Kinderärzten, Apotheken, etc.). Man sollte sich aber in diesem Zusammenhang darüber im klaren sein, dass in der Statistik des Tox-Zentrums gerade auch jene An-

fragen zunehmen, wo gar nicht erst versucht wurde, den eigenen Arzt zu erreichen. Eine telefonische Beurteilung von Vergiftungsfällen – vor allem bei ungenügender Information seitens des Anrufers – ist jedoch schwierig. Nur ein Fachgespräch zwischen dem lokalen Arzt und seinem Kollegen im Tox-Zentrum ermöglicht eine adäquate Beurteilung und Behandlung von akuten toxischen Gefährdungen.

Die Notfallberatung konnte vor allem auch dank einem Rückinformationssystem verbessert werden, das auf den Beobachtungen der Ärzte in Spital und Praxis basiert. So können die Grenzen zwischen harmlosen und gefährlichen Situationen immer besser bestimmt werden. Es werden auch Angaben über Umstände und Gründe von Vergiftungen bei Kindern gesammelt, welche Informationen für eine gezielte Prophylaxe vermitteln. Zum Tätigkeitsbereich des Tox-Zentrums gehört neben der Beratung von Ärzten und Publikum auch die Mitarbeit bei der Beschaffung von Daten und Informationen, welche auf einen Beitrag zur Verhütung von Vergiftungen ausgerichtet sind.

Das toxikologische Informationszentrum, das vom Schweizerischen Apothekerverein ins Leben gerufen wurde, wird heute von einer privaten gemeinnützigen Stiftung getragen. Der Stiftungsorganisation gehören der Schweizerische Apothekerverein, die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie sowie die Verbindung der Schweizer Ärzte an. Namhafte Beiträge leisten zudem der Bund, die Kantone, die SUVA, die Privatassekuranz und private Gönner. IC

Der Verlag Chemie jetzt auch in der Schweiz!

Um die Schweizer Kunden des Verlags Chemie künftighin noch besser über die zahlreichen Publikationen des Weinheimer Stammhauses informieren und sie damit schnell und problemlos versorgen zu können, wurde soeben die

Verlag Chemie AG, Basel

gegründet. Ab dem 1. Januar 1980 verfügt das neue Unternehmen, das in Basel in Kooperation mit dem befreundeten Birkhäuser Verlag seine Arbeit durchführen wird, über ein umfangreiches Lager des gesamten Programms der deutschen Muttergesellschaft.

Der Verlag Chemie will mit diesem Schritt über die Grenze den Kontakt zu seinen Schweizer Kunden intensivieren und die Zusammenarbeit insbesondere mit dem Schweizer wissenschaftlichen Buchhandel noch enger gestalten.

Chemie-Wirtschaft

Die Schweizer Chemie zur Frage der Mitbestimmung

Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) lehnt in ihrer Stellungnahme zur Mitbestimmungsfrage alle drei zur Vernehmlassung gegebenen Varianten für einen neuen Verfassungsartikel klar ab.

Rückblick

Seit am 21. März 1976 der Souverän der von Gewerkschaftenseite gezüchteten Euphorie um die Mitbestimmung ein klägliches Ende bereitete, ist dieses Thema immer wieder auf der politischen Traktandenliste erschienen. Die auf äusserst breiter Front propagierte und im vehement geführten Abstimmungskampf von allen Linksparteien bis und mit zum Landesring unterstützten Mitbestimmungsinitiative erreichte vor dreieinhalb Jahren nicht einmal einen Drittel der abgegebenen Stimmen: Damals wurde die Initiative mit 966 140 Nein gegen 472 094 Ja abgelehnt, der Gegenvorschlag des Bundesrates mit einem noch etwas grösseren Mehr.

Der Schock der Verwerfung machte den Gewerkschaften kräftig und nachhaltig zu schaffen. Es fehlte – was nach einem so eindeutigen Resultat erstaunlich ist und als Zwängerei empfunden wird – seither nicht an parlamentarischen Vorstössen im Nationalrat.

Die drei Varianten

Am 19. März 1976 reichte Nationalrat Morel (SP) eine parlamentarische Initiative in der Form eines ausgearbeiteten Entwurfes ein, wonach der Bund die Befugnis erhalten soll, Vorschriften über eine angemessene, die Wirtschaftlichkeit und Funktionsfähigkeit der Unternehmung während der Mitbestimmung der Arbeitnehmer zu erlassen. Der Vorschlag entsprach dem seinerzeitigen Gegenvorschlag des Bundesrates zur Mitbestimmungsinitiative der Gewerkschaften.

Am 8. Juni reichte Nationalrat Egli, Sursee (CVP) ebenfalls eine formulierte Initiative ein, die dasselbe Ziel verfolgte, jedoch ausdrücklich festhielt, dass die Mitbestimmung nur den in der Unternehmung beschäftigten Arbeitnehmern zustehen solle.

Die beiden Vorstösse wurden der gleichen nationalrätlichen Kommission zur Vorbereitung zugewiesen. Im Mai 1978 legte diese Kommission dann schliesslich eine eigene dritte Variante für einen Verfassungstext vor, der einen Kompromiss zwischen den parlamentarischen Initiativen aus den Reihen der SP und der CVP enthielt. Alle drei Verfassungsvorschläge wurden vom Bundesrat einem Vernehmlassungsverfahren der Kantone, Parteien und Verbände unterworfen, das Ende Juni 1979 zu Ende gegangen ist.

Die Stellung der Schweizer Chemie

Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) begrüsst eine Mit-

wirkung der Arbeitnehmer im Betrieb im Sinne der Entfaltung der Persönlichkeit und einer erhöhten Befriedigung am Arbeitsplatz. Zudem misst sie der Erhaltung der Partnerschaft und des Arbeitsfriedens ein sehr grosses Gewicht zu. Diese Haltung nimmt die SGCI in ihrer Vernehmlassung zuhanden des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartementes zum Mitbestimmungsvorschlag der Nationalratskommission ein. Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie ist jedoch besorgt darüber, dass – nachdem 1976 die Frage mit einem so eindeutigen Nein beantwortet worden ist – wiederum der ganze politische und administrative Apparat in Gang gebracht wird.

Die Einführung der Mitbestimmung auf unternehmerischer Ebene – wie sie die Nationalratskommission und die von ihr geprüften beiden Einzelinitiativen Morel und Egli vorsehen – würde den Entscheidungsmechanismus in den Unternehmen und damit deren Wirtschaftlichkeit – gerade in einer schwierigen Zeitperiode gefährden. Zudem wäre es auch kaum möglich, eine gesetzliche Lösung zu finden, die auf alle Arbeitsbereiche anwendbar wäre. Es ist deshalb bedeutend zweckmässiger und besser, aufgrund der bestehenden verfassungsrechtlichen Grundlage eine sinnvolle Mitwirkung der Arbeitnehmer im Betrieb auf dem Wege über arbeitsvertragliche Regelungen zu verwirklichen.

Die Schweizer Chemie im Weltmassstab:

3,4 % Marktanteil im Jahre 1978

Die englische Fachzeitschrift «Chemical Age» vergleicht jeweils die Umsätze der 200 grössten westlichen Chemieunternehmen. Aus der Erhebung für 1978 geht hervor, dass der Anteil der vier bedeutendsten schweizerischen Chemiefirmen am Absatzmarkt der in die Studie einbezogenen «Grossen 200» insgesamt 3,4 % (Vorjahr:

Da aber ein dringendes Bedürfnis nach einer Mitbestimmung auf Unternehmensebene nicht festzustellen ist, dürfte es als wichtig erscheinen, in Zukunft die dem Arbeitnehmer näher liegende Mitwirkung auf betrieblicher Ebene weiter auszubauen. Aus diesen Überlegungen befürwortet die SGCI den Erlass eines Rahmengesetzes über die Mitwirkung der Arbeitnehmer auf betrieblicher Ebene, das sich auf Art. 34ter, Abs. 1, Buchstabe b der geltenden Bundesverfassung abstützen lässt. Dieser Vorschlag entspricht der in der April-Session 1978 von der Freisinnig-demokratischen Fraktion eingereichten Motion «Mitbestimmung im Betrieb». Damit erübrigt sich eine neue Verfassungsbestimmung. Y.S.

Realloohnerhöhungen in der chemischen Industrie

Gemäss der vom BIGA veröffentlichten Lohn- und Gehaltserhebung vom Oktober 1978 sind die realen, also preisbereinigten Löhne der Arbeitnehmer in der Schweiz weiter angestiegen. Nachdem der Zuwachs 1976 1,2% und 1977 lediglich 0,8% betragen hatte, sind 1978 die Reallöhne wieder um 2,7% angestiegen. In der chemischen Industrie betrug der reale Lohn- und Gehaltszuwachs 1976 3,2%, 1977 nur noch 0,2% und 1978 wieder 2,3% und lag damit 1978 (wie auch 1977) etwas unter dem schweizerischen Arbeitnehmerdurchschnitt, während er 1976 darüber gelegen hatte. IC

3,6%) betrug. Damit lag die Schweiz an 5. Stelle (Vorjahr: 6. Stelle) hinter den Vereinigten Staaten, der Bundesrepublik Deutschland, Japan, Grossbritannien, aber noch vor den Niederlanden, Frankreich, Italien und Belgien. Aus der untenstehenden Tabelle geht hervor, dass einzig Grossbritannien seinen Marktanteil halten (1977 und 1978: 9,1%) und Frankreich seinen Anteil gar von 1,7% auf 2,8% erhöhen konnte, während alle anderen aufgeführten Länder leicht rückläufige Anteile verzeichneten.

Marktanteile:

Land	1978	1977	1976
Vereinigte Staaten	45,0 %	46,0 %	44,9 %
Bundesrepublik Deutschland	15,3 %	17,1 %	17,9 %
Japan	10,5 %	12,6 %	10,6 %
Grossbritannien	9,1 %	9,1 %	7,4 %
Schweiz	3,4 %	3,6 %	3,5 %
Niederlande	3,3 %	3,4 %	4,6 %
Frankreich	2,8 %	1,7 %	3,3 %
Italien	2,7 %	3,1 %	4,2 %
Belgien	1,3 %	1,4 %	1,4 %
Spanien	0,1 %	0,6 %	0,7 %

Quelle: Chemical Age