

# CHIMIA

**Beratende wissenschaftliche Mitarbeiter**  
Consultants scientifiques à la rédaction  
Scientific Advisory Board

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

**Redaktoren / Rédacteurs / Editors**

Forschung, Wissenschaft, Bücher:

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

Praxis, Technik:

Dr. Hans P. Stauffer  
Schlossmattstrasse 11  
CH-3400 Burgdorf  
Tel. (034) 22 08 10

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

Christian Müller  
c/o BAG Brunner Verlag AG  
Postfach 1040  
CH-8036 Zürich  
Tel. (01) 242 73 30

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

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

**Präsident / Président / President:**

Dr. M. Rutishauser  
Steinenbergstrasse 71  
CH-4532 Feldbrunnen, Tel. (065) 22 32 92

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

BAG Brunner Verlag AG  
Stauffacherstrasse 5, Postfach  
CH-8036 Zürich, Tel. (01) 242 73 30  
Postcheckkonto Zürich 80-31219

**Druck und Versand**  
Impression et expédition  
Printing and Mailing

Sauerländer AG, Postfach, CH-5001 Aarau

**Jahresabonnement**  
Abonnement annuel  
Annual Subscription

Schweiz/Suisse/Switzerland sFr. 86.-  
Ausland/Etranger/Foreign Countries sFr. 96.-

**Einzelnummer**  
Le fascicule seul  
Single Issue

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

Für Verbandsmitglieder ist der Abonnementspreis  
im Mitgliederbeitrag inbegriffen

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

**Erscheinungsweise: monatlich**  
Paraît tous les mois  
Monthly Issues

Copyright by Schweizerischer Chemiker-Verband

**Der Abdruck von Autorzusammenfassungen**  
ist mit Quellenangabe gestattet

La reproduction de sommaires d'auteurs  
soumis indication des sources

Authors' Summaries may be reprinted  
by indication of the references



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



## Übersichtsarbeiten Comptes rendus Review Articles

## Forschung Wissenschaft

Berg W.F. Die Grenzemfindlichkeit bildaufzeichnender Systeme	171
Bernasconi C.F. Mechanisms of Nucleophilic Aromatic and Hetero- aromatic Substitution. Recent Developments	1
Brodbeck U. Recent Developments in the Field of Enzyme Inhibitors	415
Ciardelli F. Chiral Synthetic Macromolecules as Models for Biopolymers	301
Dehmlow E.V. Phasentransfer-Katalyse. Eine vielseitige, moderne Synthesetechnik mit potentieller Bedeutung	12
Fleming I. The Alkylation of Enolates and Enol Derivatives: The Use of Silyl Enol Ethers	265
Gewald K. Neuere heterocyclische Zwischenprodukte für die Azokupplung durch Cyclisierung von Nitrilen	101
Gray G.W. Dyestuffs and Liquid Crystals	47
Heimgartner H. Neuere Methoden zur Ringerweiterung organischer Verbindungen	333
Holme J. Dye-Fibre-Interrelations in Acrylic Fibres	110
Jahnke H. Stand und Entwicklungsrichtungen der Brennstoffzellenforschung	58
Maier J.P. Spectroscopic Studies of Open-Shell Organic Cations in the Gas Phase	219
Moderhack D. Die Suche nach den sogenannten Estern der Knallsäure	449
Rochlitz J. Farbstoffe für die Energieumwandlung	131
Rutschmann J. Die Schwierigkeiten der Chemie	375
Veprek S. Präparative Festkörperchemie in Niederdruckplasmen	489

## Autoren- und Namenverzeichnis Table des noms et des auteurs Name Index

A Übersichtsarbeiten / Forschung Wissenschaft  
 B Kurze Mitteilungen  
 C Vortragsreferate  
 D Praxis, Technik  
 E Chronik

<b>A</b>		Ferrero A. †	E 207	<b>L</b>		<b>S</b>	
Aebi H.	A 456	Finan M.A.	D 32	Labrousse E.	E 207	Sanger F.	E 475
Ammeter J.H.	C 72	Fitch Val L.	E 475	Läderach M.	B 20	Schaffner K.	C 184
Arber W.	D 86	Fleming I.	A 265	Laemmli U.K.	E 270	Schaltegger H.	E 436
		Fringeli U.-P.	E 91	Lagaly G.	C 73	Schaub M.	E 361
		Frey H.	D 247	Land D.G.	C 384	Schefer W.	D 349, D 397
<b>B</b>				Leisinger T.	E 362	Scheffold R.	B 279
Bachofen R.	C 187	<b>G</b>		Lemkowitz S.M.	D 314	Scheller H.	E 436
Baiker A.	E 362	Gallachi E.	E 436	Lesslauer W.	E 207	Schierlein-Keller W.	E 362
Batzer H.	D 77	Gäumann T.	B 271	Lieser H.K.	C 347	Schmid E.V.	D 82
Beheir S.G.	B 273	Gauvrit J.-Y.	D 463	Longeray R.	D 463	Schmid P.	B 279
Bellus D.	C 237	Geisser P.	B 279	Loosli H.	E 165	Schoenenberger G.	E 361
Berg P.	E 475	Gewald K.	A 101	Loosli H.H.	E 207	Schurtenberger H.	B 179
Berg, van den P.J.	D 314	Gilbert W.	E 475	Ludi A.	B 23	Schweizer C.	D 509
Berg, W.F.	A 171, E 207	Giovanoli R.	A 308	Luisi L.	E 362	Schwob E.	E 436
Bernasconi C.F.	A 1	Gobat C.A. †	D 324	Lüthi M. †	A 171, E 472	Schwyzler R.	E 473
Beyrich J.	D 244	Golay M.J.E.	D 430	Lutz W.	E 326	Seebach D.	C 185
Blaser J.-P.	E 520	Graf G.A.	B 234	<b>M</b>		Seiler W.	E 362
Bloch F.	D 87	Graf W.	B 461	Maier J.P.	A 219	Shakir K.	B 273
Boissonas Ch.G.	E 520	Gray G.W.	A 47	Maier P.	E 326	Simon W.	E 326
Bonenfant A.-P.	C 345	Greuter H.	C 237	Marshall A.	D 32	Sitter B.	D 146
Braun A.M.	B 234	Grossmann W.	D 202	Martin O.R.	C 345	Spitteler C.F.G. †	D 290
Braun R.	E 401	Gut G.	D 283	Martin P.	C 237	Stauffer H.P.	E 164
Brodbeck U.	A 415	Gutte B.	E 165	Meier H.	A 504, A 506	Steiner E.	C 237
Bürgi W.	E 207	Guyer A. †	E 292	Mercier J.P.	C 384	Stoekli F.	B 502
Buss A.	E 436			Metochis G.	D 463	Süptitz P.	C 237
<b>C</b>		<b>H</b>		Métraux A.F.	E 436	Suter U.W.	E 520
Carrel L.F.	D 157	Haering M.	D 397	Metzger J.	C 73	<b>T</b>	
Caspersson T.	E 207	Hamama W.S.	B 421	Meyer V.R.	B 179	Tanner M.	B 23
Castan P.	D 74	Hamer G.	E 362, E 520	Meyers A.I.	C 281	Tarradellas J.	D 509
Cherbuliez E.	C 25	Harris A.	D 32	Moderhack D.	A 449	Tesser G.I.	C 312
Choppin G.R.	C 281	Haselbach E.	B 277, E 207	Mohler H.	E 164	Trefzer R.	D 479
Ciardelli F.	A 301	Hediger H.J.	C 145	Morel D.	D 502	Tronchet J.M.J.	C 345
Clerc J.T.	D 432	Heilbronner E.	E 254	Morf E.	E 207	Tucci G.	E 207
Coppens P.	C 425	Heimgartner H.	A 333, A 504, A 506	<b>N</b>		<b>U</b>	
Cottene Ir.A.	C 344	Heinzelmann W.	A 504, A 506	Näf F.	E 474	Ulrich R.	D 89
Crawack G.	D 200	Hesse H.	E 291	<b>O</b>		<b>V</b>	
Cronin J.W.	E 475	Holme J.	A 110	Offord R.E.	E 297	Vavruck I.	B 232
Cuénod M.	E 474	Houriet R.	B 277			Veprek S.	A 489
		Huber J.R.	E 361	<b>P</b>		Verelst J.	D 190
<b>D</b>				Parisod G.	B 271	Villiermaux J.	C 188
Dées de Sterio A.	D 85, D 290, D 323, D 357	<b>I, J</b>		Pfander H.P.	B 20, B 179	Vischer E.	E 520
Dehmow E.V.	A 12	Jäger R.	D 283	Philipsborn, von W.	E 362	Vogelmann M.	D 80
Demuth M.	C 184	Jahnke H.	A 58	Piaget J.	E 207	Vogt Jürgen	B 277, E 326
Dettmer M.	A 181	Janjic D.	B 342	Pochon M.	D 385	Vonderschmitt D.-J.	E 361
Do Duc H.	C 423	Jansen U.	D 160	Portmann P.	E 292		
Dreux J.	D 463	Jerne N.K.	E 90	Pregosin P.S.	E 520, E 254	<b>W</b>	
Ducommun E. †	D 324	Joerg A.	E 207	Prelog V.	D 85	Wälchli O.	D 349
Dumont R.	B 20	Jørgensen C.K.	B 381, C 508			Walker B.	B 181
Dunant J.H. †	D 323	Julia M.	C 186	<b>R</b>		Walsh A.	D 427
Dunitz J.D.	E 207			Regenass W.	D 244	Weber J.	C 423
Durisch W.	D 314	<b>K</b>		Renken A.	B 181, C 24	Weigelt G.P.	E 361
<b>E</b>		Kaden T.A.	C 424	Reverdin M.O.	D 74	Weinges K.	C 346
Egli J.	D 88	Keller-Schierlein W.	E 254	Richarz W.	D 244	Weissmann Ch.	E 474
Eugster O.	E 207	Klaus R.	D 286	Riediker M.	B 461		
Evans F.W.	D 247	Kleinkauf H.	C 344	Rinderknecht E.H.	E 165	<b>Z</b>	
		Koller T.	E 91	Rippin D.W.T.	D 286	Zapf I.L.	E 165
<b>F</b>		Kraehenbuehl J.-P.	E 91	Rochaix J.-D.	E 254, E 361	Zollinger H.	E 165, E 362
Farage V.J.	B 342	Krähenbühl U.	E 361	Rochlitz J.	A 131	Zoorob H.H.	B 421
Faure J.	B 234	Kroto H.W.	C 313	Rutschmann J.	A 375, E 254		
		Kubli E.	E 165				

## Sachverzeichnis Table des matières Subject Index

A Forschung Wissenschaft

B Kurze Mitteilungen

C Vortragsreferate

D Praxis, Technik

E Chronik

F Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

A		D	
Acrylic Fibres, Dye-Fibre-Interrelations in -	A 110	Diarylnitrilimine, Inter- und intramolekulare Abfangreaktionen photochemisch erzeugter -	B 506
Aminosäuren, Asymmetrische Synthese nichtproteinogener -	C 346	„Di- $\pi$ -methan“-Umlagerungen, Photo- und Thermochemie eines Benzylnaphto- barrelen-Systems – Reaktionsmechanismen von -	C 184
Analytik in den achtziger Jahren, Trends in der instrumentellen -	D 432	2,5-Diphenyltetrazol, Direkter Nachweis von Diphenylnitrilimin bei der Photolyse von -	B 504
Antibiotic Peptides, Enzymatic Biosynthesis of -	C 344	4,4'-Diphydrydiacetylene, A Facile Synthesis of -	B 23
Atomic Absorption, The Birth of Modern -	D 427	Dubinin's Theory, On the Physical Meaning of Parameters $E_O$ and in -	B 502
Aufdampfschichten von amorphen Halbleitern und ihre Anwendungsmöglichkeiten, Photoinduzierte Eigenschaftsänderungen in -	C 237	Dyestuffs and Liquid Crystals	A 47
Autoxidation von p-Chlortoluol, Untersuchung der Cobalt-Bromid-katalysierten -	D 244	E	
Azokupplung durch Cyclisierung von Nitrilen, Neuere heterocyclische Zwischenprodukte für die -	A 101	Electrode Disque-Anneau à Circulation forcée d'Electrolyte, Etude du Transfert de Matière sur une -	C 423
B		Eliminierbarkeit organischer Verbindungen, Biologische -	D 349
bildaufzeichnender Systeme, Die Grenzempfindlichkeit	A 171	Enamine, Aspekte der Molekül- und Elektronenstruktur aliphatischer -	C 310
Biopolymers, Chiral Synthetic Macromolecules as Models for -	A 301	Enamines, Gas Phase Protonation of	B 277
Biozid-Rückständen, Quantitative Analyse von -	D 397	Enzyme Inhibitors, Recent Developments in the Field of	A 415
Biphényles Polychlorés en Suisse, Etat des Recherches sur les -	D 509	Epoxidharze – Schlüsselmaterialien der Elektroindustrie	D 80
Brennstoffzellenforschung, Stand und Entwicklungsrichtungen der -	A 58	Epoxidharzen im Anstrich- und Beschichtungssektor, Der Einsatz von -	D 82
Buchbesprechungen	E 41, 93, 166, 209, 256, 294, 326, 363, 402, 438, 478, 522	F	
C		Farbenentwicklungsbad, Die Wechselwirkung einiger Badkomponenten in einem (klassischen) -	D 200
Carotinen und Diterpenen mit Hochleistungs- flüssigchromatographie, Trennung von -	B 179	Farbensymposium, 7. Internationales	A 47, 101
Carotinoid-Glycosylestern, Synthese von neuen -	B 20	Farbstoffe für die Energieumwandlung	A 131
Chemie, Die Schwierigkeiten der -	A 375	Farts de Ski de Fond, Examens des Constituants et des Propriétés des -	D 463
Chemie-Dissertationen 1979	C 239	Festkörperchemie in Niederdruckplasmen, Präparative -	A 489
Chemieunterricht an den Mittelschulen: Stoff und Geist	C 145	Flavour – a Chemical and Biological Challenge	C 384
Chimie à Genève, Histoire de la -	C 25	Flüssigphasenhydrierungen, Bestimmung kinetischer Parameter bei -	D 250
2-Chloroacetylphenothiazine, Some Reactions on -	B 421	G	
Chromatographie Capillaire hier et aujourd'hui, La -	D 430	Gadolinium in Geneva since its Discovery by Maignac in 1880, Studies on-	B 381
Cooling Water Systems, The Prevention of Scale and Corrosion in Industrial -	D 32	Gasphasenreaktor bei der Ermittlung kinetischer Parameter, Erfahrungen mit einem gardientlosen -	D 283
Cycloadditionen mit isolierten Doppelbindungen, Die Verwendung von 2-Chlormethylpyridin-N-oxiden in -	B 461	Gassorption an Katalysatoren, Einsatz einer Mikrowaage zur Messung der -	B 181
[2 + 2]-Cycloadditionen von heterosubstituierten Ketenen, Synthesen von biologisch aktiven kleinen Ringen via -	C 237		

H		Phase. I. Die Bestimmung von O <sub>2</sub> -Konzentrationen mittels einer modifizierten -	B 234
Heavy Metals in the Soil, Behaviour and Biological Importance of -	C 344	Open-Shell Organic Cations in the Gas Phase, Spectroscopic Studies of -	A 219
Hellraumfilme für graphische und reprographische Anwendungen	D 190		
HPLC-Symposium, III. Schweizerisches -	D 469		
I, J		P	
International Centre for Chemistry, UNESCO		Palladiumkomplexe mit porphinoidelem Ligandensystem	B 279
International Organization for Chemical Sciences in Development: A Proposal for an -	D 354	Parameterschätzung und optimalen sequentiellen Versuchsplanung, Ein umfassendes Computerprogramm zur -	D 286
IR-Geräten als on-stream Analysatoren, Praktische Erfahrungen beim Einsatz von -	D 385	Phasentransfer-Katalyse. Eine vielseitige, moderne Synthesetechnik mit potentieller Bedeutung	A 12
Jahn-Teller Effects and Spin Crossovers in Orbitally Degenerate Metallonenes and Related Sandwich Complexes, Electronic Rearrangements Induced by Weak Intermolecular Forces: -	C 72	photographischer Abwässer. Ein Umweltschutzproblem von wirtschaftlicher Bedeutung, Behandlung -	D 202
		Photosynthese: Primärreaktionen und deren strukturelle Grundlagen	C 187
		Polymères dans l'Industrie de demain, Importance et Futur des -	C 384
		Proteinen, Semisynthese von -	C 312
K		R	
kalorimetrischen Untersuchungen, ein Beispiel der industriellen Verwendung, Reaktionskinetik aus -	D 247	réacteurs chimiques par des procédés non-stationnaires, Amélioration de -	C 24
Kinetic Curve, On the Determination of the Reaction Order from the Curvature of the -	B 232	réacteurs continus, Modèles représentatifs de l'évolution d'un fluide réactif: les concepts de macromélange et de micromélange dans les -	C 188
Knallsäure, Die Suche nach den sogenannten Estern der -	A 449	réactions chimiques oscillantes, Effet de l'agitation mécanique sur les -	B 342
Kunststoffe, Der innovative Beitrag der Schweiz zur Erforschung und Technologie der -	D 77	Ringerweiterung organischer Verbindungen, Neuere Methoden zur -	A 333
L		S	
Luftreinhaltung in der Lack- und Farbenindustrie, gesetzliche Vorschriften heute und in Zukunft	D 160	Sicherheits-Gaswäscher nach Trefzer „System Ciba-Geigy“	D 479
M		Silyl Enol Ethers, The Alkylation of Enolates and Enol Derivatives: The Use of -	A 265
Manganese Oxide Hydroxides VI: Recrystallization of Synthetic Buserite and the Influence of Amorphous Silica and Ferric Hydroxide on its Nucleation, Layer Structured -	A 308	SNG – Wissenschaftliche Gesellschaft und Akademie, Die -	D 146
mass spectrometer, Rapid scan experiments using a conventional FT-ICR -	B 271	Solar Energy, Electron Transfer Spectra and -	C 508
Matières Premières Organiques, Sources Futures de -	C 73	sugars, Some recent advances in the chemistry of unsaturated -	C 345
Maytansinoids, The Total Synthesis of	C 281	Sulphones and their Use in Organic Synthesis, Vinylic and Allylic -	C 186
Metal-Metal and Metal-Ligand Bonds, Experimental Charge Density Distribution in -	C 425	Sch	
métalloènes, Quelques résultats théorétiques concernant la structure électronique des -	C 423	Schichtverbindungen. – Phänomene bei der Umsetzung mit organischen Stoffen, Anorganische -	C 73
N		Schweizerischer Chemiker-Verband	
Nobelpreisträger der Schweiz	D 85, 290, 323, 357	Der Schweizerische Chemiker-Verband im Jahre 1979	E 39
Nucleophilic Aromatic and Hetero-aromatic Substitution. Recent Developments, Mechanisms of -	A 1	Mitteilungen des -	E 39, 90, 164, 206, 254, 292, 326, 361, 401, 436, 471, 520
		Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI)	
		Zum Wechsel in der Leitung	D 88
O		T	
O <sub>2</sub> -Elektrode in verschiedenen Lösungsmitteln, Singulett-Sauerstoff in homogener und heterogener		Tetraazamakrozyklen, Synthese und Metallkomplexe funktionalisierter -	C 424

U			
Umpolung, H.C. Brown, G. Wittig und die -	C 185	Uranium (VI) from Nitric Acid Solutions by Di- (2-ethylhexyl)-phosphoric Acid Gels, On the Mechanism of Extraction of -	B 273
Umweltverträglichkeitsprüfung (UVP) als Bestandteil des Bundesgesetzes über den Umweltschutz Die -	D 152	Urea Synthesis Conditions, Constituent and Component Measurements and Calculations of the Vapour/Liquid Equilibrium of the Ternary System Carbon Dioxide-Ammonia-Water -	D 314
Umweltverträglichkeitsprüfung im amerikanischen Recht Die -	D 157		
Unnilquadium, Unq. 104: Beginn einer neuen Epoche in der Benennung von Elementen	D 89		
Unstable Species using Microwave, Photoelectron and Radioastronomy Techniques, The Detection of -	C 313	W Wastes from Nuclear Reactors Practical and Basic Problems in Disposal of -	C 281
Uran aus Meerwasser, Selektive Trennungen in der anorganischen Chemie; Beispiel: Abtrennung von -	C 347	Wissensvermittlung zwischen Forschern und Allgemeinheit, Problematik der	A 456

Rosenberger F., Fundamentals of Crystal Growth I	363	Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 13: Hormone bis Keramik	41/42
		Bd. 14: Keramische Farben bis Kork	41/42
Smith I.W.M., Physical Chemistry of Fast Reactions, Vol. 2: Reaction Dynamic	403	Bd. 15: Korrosion bis Lacke	41/42
		Bd. 16: Lagerwerkstoffe bis Milch	41/42
Schäfer H.K., Sicherheit in der Chemie	256	Ulstrup J., Lecture Notes in Chemistry, Vol. 10: Charge Transfer Processes in Condensed Media	403
Schulz G.E. and Schirmer R.H., Principles of Protein Structure	209	Weber W.P. and Gokel G.W., Reactivity and Structure	438/439
Turner D. and Hazelett R., The Einstein Myth and the Ives Papers	210	Wichterle I., Linek J. and Hala E., Vapour-Liquid Equilibrium Data Bibliography, Suppl. II	327
		Williams A.F., A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry	42

Buchbesprechungen Livres commentés Book Reviews

Biethan U. et al., Lacke und Lösemittel	93	- Ergänzungsbd. C9: U-Uran, Halogen Compounds	440
Bliefert C., pH-Wert-Berechnungen	363	- Ergänzungsbd. E1: U-Uran, Coordination Compounds	210
Bochkov A.F. und Zaikov G.E., Chemistry of the O-Glycosidic Bond	210	- Ergänzungsbd. B3: W-Wolfram, Verbindungen des Wolframs mit Sauerstoff und weiteren Metallen	363
Boschke F.L., Topics in Current Chemistry		- Ergänzungsbd. B4: W-Wolfram	439
- Vol. 81: Large Amplitude Motion in Molecules I	402		
- Vol. 82: Large Amplitude Motion in Molecules II	402		
- Vol. 84: Bioactive Organo-Silicon Compounds	438		
Brümmer O., Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen	523	Hahn Dietrich, Otto Hahn - Begründer des Atomzeitalters	256
		Hengstenberg J. et al., Messen, Steuern und Regeln in der chemischen Technik	522
Chapman N.B. and Shorter J., Correlation Analysis in Chemistry	209/210	Höll K., Wasser, Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Virologie, Biologie	478
		Hommel G., Handbuch gefährlicher Güter	522
Fauner und Endlich, Angewandte Klebetechnik, Ein Leitfaden und Nachschlagewerk für die Anwendung von Klebstoffen in der Technik	440	Isaacs N.S., Reaktionszwischenstufen der Organischen Chemie	403
Fiechter A., Advances in Biochemical Engineering	522	Jones R.A.Y., Physical and Mechanistic Organic Chemistry	327
Freyhardt H.C., Crystals. Growth, Properties and Applications Vol. 2	438	Katz H.S. and Milewski J.V., Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastic	294
Ghose T.K., Fiechter A. und Blakebrough N., Advances in Biochemical Engineering, Vol. 13	209	Keller W.E., Compendium of Phase-Transfer Reactions and Related Synthetic Methods	93
Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl.		Kienitz H. et al., Analytiker Taschenbuch, Bd. 1	294
- Teil 18, Bd. 52: Bor-Wasserstoff-Verbindungen	93	v. Kienle H. und Bäder E., Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung	478
- Teil 20, Bd. 54: Bor-Wasserstoff-Verbindungen, Teil 3	294	Krebs O., Grosse Naturforscher: Otto Warburg, Bd. 41	327
- B-Boron Compounds, Formula Index	294	Mehrotra R.C. et al., Metal $\beta$ -Diketonate and Allied Derivatives	41
- Ergänzungsband 1: Boron and Rare Gases, Hydrogen and Oxygen	523	Middleditch B.S., Practical Mass Spectrometry, A Contemporary Introduction	166
- Teil A, Bd. 6a: Metallurgie des Eisens, Textteil	93	Mooibroek K., Methodenführer Fototitration	440
- Teil A, Bd. 6b: Metallurgie des Eisens, Figurenteil	93	Neumüller O.-A., Römpps Chemie-Lexikon 8. Aufl., Bd. 1, A-C1	326/27
- Teil B3: Fe-Eisen-Organische Verbindungen	363	Oehme, F. und v. Werra H., ABC der Potentiometrie	403
- Teil C2: Fe-Eisen-Organische Verbindungen	210	Oehme F. und Bänninger R., ABC der Konduktometrie	403
- Teil C3: Fe-Organisiron Compounds	403	Osteroth D., Chemisch-Technisches Lexikon	209
- Bd. 10: Formula Index Ga-I	93	Pregosin P.S. and Kunz R.W., NMR - Basic Principles and Progress, Vol. 16: $^{31}\text{P}$ and $^{13}\text{C}$ NMR of Transition Metal Phosphine Complexes	93
- Bd. 11: Formula Index In-Ns	166		
- Bd. 12: Formula Index O-Zr	439		
- Teil D: Mn-Mangan, Koordinationsverbindungen 1	439		
- Teil A: Mn-Mangan/Manganese, Geschichte, Vorkommen	478		
- Ergänzungsbd. 1: Os-Osmium	478		
- Teil B7: Sc, Y, La-Lu Seltenerdelemente, Sc, Y, La und Lanthanide	210		
- Teil A3: Sc, Y, La-Lu Seltenerdelemente Y, La und Lanthanide: Kosmochemie	523		
- Teil D1: Sc, Y, La-Lu Seltenerdelemente	523		
- Ergänzungsbd. A1: Se-Selen, Technologie	439		
- Ergänzungsbd. 3: S-Schwefel, Schwefeloxide	439		
- Teil 2: Ti-Titan-Organische Verbindungen, Einkernige Verbindungen	294		
- Ergänzungsbd. A1: U-Uran, Uranlagerstätten	166		
- Ergänzungsbd. C8: U-Uran, Verbindungen mit Fluor	440		

# Forschung, Wissenschaft

## Mechanisms of Nucleophilic Aromatic and Hetero-aromatic Substitution. Recent Developments\*

Claude F. Bernasconi

Thimann Laboratories, University of California, Santa Cruz, California 95064, USA

### Abstract

There are now at least five well defined mechanisms of nucleophilic aromatic and heteroaromatic substitution. Three of them, the  $S_NAr$ , the benzyne and the  $S_{RN}1$  mechanism, have been known for a long time, whereas the  $S_{RN}1$  and the  $S_N$  (ANRORC) mechanisms are relatively recent discoveries. The former is a radical chain mechanism which has a wide applicability in synthesis while the latter has only been found in heterocyclic systems and involves a nucleophilic addition followed by ring opening and ring closure processes. An  $S_NAr$  mechanism, initiated by the transfer of an electron from the nucleophile to the substrate, has also been proposed, but evidence for it has not yet been conclusive. In recent years considerable progress has also been made in understanding the more subtle aspects of the older mechanisms. For example, base catalysis in  $S_NAr$  reactions with amine nucleophiles has been shown to be a consequence of rate limiting proton transfer despite the fact that proton transfer is diffusion controlled. Benzyne has been isolated and many theoretical calculations on its structure have been performed. The  $S_{RN}1$  mechanism has been shown to involve reversible loss of nitrogen from arenediazonium ions, a fact of considerable import because it is the first example of a reaction of an organic species with nitrogen.

### Introduction

The field of nucleophilic aromatic and heteroaromatic substitution has developed quite extensively over the last decade. Several new mechanisms have been discovered. They include the  $S_{RN}1$  radical chain mechanism and the  $S_N$  (ANRORC) mechanism which involves ring opening and ring closure steps. An  $S_NAr$  mechanism initiated by an electron transfer from the nucleophile to the aromatic substrate has also been proposed. Considerable progress has been made in our understanding of the older mechanisms such as the  $S_NAr$  or  $\sigma$ -complex mechanism, the benzyne mechanism and the aromatic  $S_{RN}1$  mechanism.

In this paper, which does not attempt to be a comprehensive review, I will first discuss the three new mechanisms with an emphasis on the  $S_{RN}1$  mechanism and its scope since it is the one with the widest synthetic applications. In the discussion of the older mechanisms selected areas of current or recent interest will be emphasized. In the benzyne mechanism, this will be

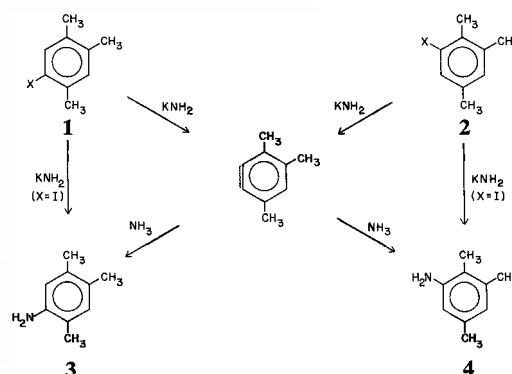
questions of structure of arynes and hetarynes and attempts at isolation or direct detection of arynes. With the  $S_NAr$  mechanism the focus will be on our changing views on the mechanism of base catalysis of aminolysis reactions which will be put into the context of changing notions about acid-base catalysis in general. In the case of the  $S_{RN}1$  mechanism the whole story will have to be told since the confusion in this area has only come to a rest very recently.

Photochemical nucleophilic aromatic substitutions need to be mentioned but they will not be treated in this paper [1].

### $S_{RN}1$ Mechanism

This mechanism which has been reviewed recently [2] was discovered almost by accident by *Bunnett* and *Kim* [3] in 1970. They were investigating the reactions of 5-halo and 6-halopseudocumenes **1** and **2**, respectively, with  $KNH_2$  in liquid ammonia, anticipating reaction by the benzyne mechanism (Scheme 1). Based on this mechanism they expected to obtain the same product ratio 4 : 3 regardless of the halogen X, or of whether they started with **1** or **2**. This expectation was borne out for the chloro and bromo pseudocumenes where the product ratio was 4 : 3 = 1.46. With the iodo substrates the product ratio was dependent on the initial position of the halogen: **1** (I) gave 4 : 3 = 0.63, **2** (I) gave 4 : 3 = 5.9. These results indicated an additional, non-rearranging pathway.

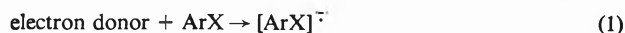
Scheme 1:



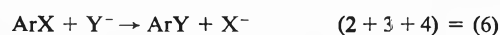
\* Based on a lecture given at the 7th International Colour Symposium, September 24–27, 1979, at Interlaken, organized by the Association of Swiss Chemists.

The fact that in the presence of radical trapping agents the product ratio for the iodo pseudocumenes shifted towards that of the benzyne mechanism whereas in the presence of potassium metal which generates solvated electrons there were only unrearranged products, was taken as evidence for a radical mechanism which was represented by Scheme 2. Steps 1 and 5 are initiation and termination steps, respectively, whereas steps 2–4 are propagation steps with  $Y^-$  being the nucleophile.

*Scheme 2:*



There are three types of reactive intermediates: a radical  $\text{Ar}^\cdot$  and two radical anions,  $[\text{ArX}]^-$  and  $[\text{ArY}]^-$ . That the overall result is a nucleophilic substitution can be appreciated if eqs 2–4 are added together, eq. 6.



This mechanism which was originally proposed by Kornblum et al. [3a] and by Russell et al. [3b] for certain reactions at aliphatic centers was named  $S_{RN}1$  because steps 2 and 3 resemble those of an  $S_N1$  reaction; the "R" stands for "radical".

The  $S_{RN}1$  mechanism has a wide scope and allows facile substitution in cases where neither the  $S_NAr$  or the benzyne mechanism would provide an easy route to products. In particular, there is no need for activation of the aromatic substrate by strong electron withdrawing groups. For example, simple phenyl halides as well as alkyl, alkoxy, phenyl, carboxylate ( $-\text{COO}^-$ ) and benzoyl substituted phenyl halides undergo substitution easily [4, 5]; however, dimethylamino, ionized hydroxy ( $-\text{O}^-$ ) and nitro groups impede the reaction [4, 5].

Another remarkable feature is the insensitivity to steric hindrance which is in marked contrast to aliphatic  $S_N2$  [6] as well as to  $S_NAr$  substitutions [7]. For example, mesityl bromide or iodide react in good yield with picolyl anions [8] and even the reaction of 1-iodo-2,4,6-triisopropylbenzene with acetone enolate gives significant amounts of substitution product [2]. This insensitivity to steric effects is easily rationalized by the  $S_{RN}1$  mechanism since no step involves the formation of a crowded transition state.

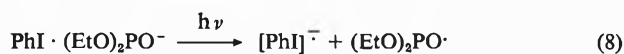
The initiation of the reaction can be achieved in various ways. In some cases there is spontaneous initiation in the dark, as in the reaction of amide ion with 5- or 6-iodopseudocumenes [3] or the reaction of pinacolone enolate ion with iodobenzene in  $\text{Me}_2\text{SO}$  [9]. The mechanism of this autoinitiation has not been established; the possibility of a thermally activated electron

transfer according to



has been suggested [9].

Alkali metals in liquid ammonia which produce solvated electrons is a very effective way of initiation [3, 10–14]. Photostimulation has also been a very successful method both with aromatic [15] and heteroaromatic systems [16]. The mechanism of photo-initiation is not known but an attractive possibility is that absorption of a photon by a charge transfer complex between nucleophile and substrate induces an electron transfer [17], as for example in eq. 8.



Recently, electrochemically initiated  $S_{RN}1$  reactions have been reported [18].

Various nucleofugic groups are suitable for substitution. For example, in the reaction of monosubstituted benzenes with acetone enolate ion, fair to excellent yields of substitution products were found with  $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{SPh}, \text{NMe}_3^+$  and  $\text{OPO}(\text{OEt})_2$  [11]. The fact that the diethylphosphate group is easily replaceable allows the straightforward conversion of a phenol into a primary aromatic amine by the following sequence [10].



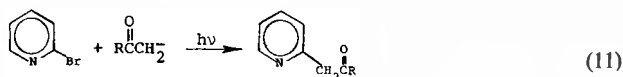
Such a conversion of phenols would be very difficult to achieve by standard methods.

The list of nucleophiles which have been successfully used in  $S_{RN}1$  reactions include the amide ion ( $\text{NH}_2^-$ ) [3, 10], arenethiolate [19–21] and alkanethiolate ions [14, 22], the benzeneselenolate ion ( $\text{PhSe}^-$ ) [23], carbanions of the ketone enolate (4, 9, 11, 12, 14–16, 24–26) and ester enolate type [2, 27],  $\alpha$ -cyanoalkyl anions [9, 13, 14], picolyl anions [8], anions derived from fluorene [12], 1,3-pentadiene [12], and phosphanions such as  $(\text{EtO})_2\text{PO}^-$  [28],  $(\text{EtO})_2\text{PS}^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}^-$ ,  $\text{PhP}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{O}^-$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PO}^-$  and  $\text{Ph}_2\text{P}^-$  [2]. Among nucleophiles which do not promote the  $S_{RN}1$  reaction we find alkoxide ions, phenoxide ions, benzenesulfinate ion and anions derived from malonic ester and from nitromethane [16, 29].

$S_{RN}1$  reactions are by no means restricted to benzene derivatives; they have been shown to occur in naphthalene [4, 5, 14, 19, 28], phenanthrene [4], and anthracene [4] derivatives as well as in heteroaromatic systems [16, 20, 24–26, 30, 31]. For example Hay and Wolfe [16] report the reaction 10

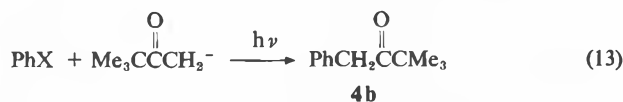
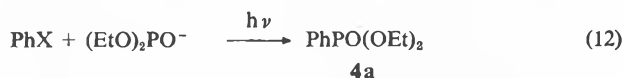


or Komin and Wolfe [26] the reaction 11

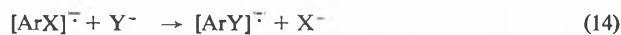


In fact, halopyridines and haloquinolines react more readily than the halobenzenes. Other heteroaromatic systems which react according to the  $S_{RN}1$  mechanism include halothiophenes [31] and pyrimidine derivatives [30].

It should be mentioned that there is a large number of experimental observations pertaining to side products, inhibition, reactivity patterns, etc. which can all be accounted for by the  $S_{RN}1$  mechanism or some extension thereof, and which therefore constitute further evidence for the correctness of the mechanism. They have been excellently reviewed by Bunnett [2] and a full discussion would be beyond the scope of this paper. I shall only mention two very recent studies which yielded some information about the rates of some of the steps in Scheme 1.



In the first, reactions 12 and 13 were conducted in competition with each other, with  $X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{SPh},$  and  $\text{N}^+\text{Me}_3$  [32]. The product ratio **4a** : **4b** was  $1.36 \pm 0.08$  for all six substrates. This result further supports the  $S_{RN}1$  mechanism and is inconsistent with a possible alternative  $S_{RN}2$  mechanism for which the propagation cycle would be as in eq. 14 and 15. In this latter mechanism the nucleophile reacts with  $[\text{ArX}]^-$  and the relative nucleophilic reactivities should depend on  $X$  while in the  $S_{RN}1$  mechanism it is  $\text{Ar}^\cdot$  which reacts with the nucleophile and thus no dependence on  $X$  is expected.



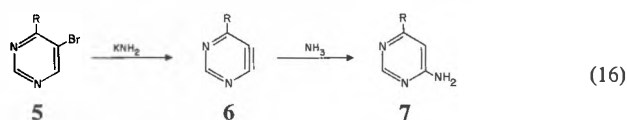
The authors [32] also present arguments to show that the rate of reaction of the phenyl radical with the two nucleophiles may be close to the encounter-controlled limit.

In the second study a number of electrochemically initiated  $S_{RN}1$  reactions in liquid ammonia were investigated by cyclic voltammetry [33]. The rate constant for iodide departure from 2-iodoquinoline radical anion (step 2 in Scheme 2) was estimated to be  $3 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$  whereas the rate constants for the reaction of the quinolyl radical with several nucleophiles span a range from  $6 \times 10^6$  ( $4\text{-Cl-C}_4\text{H}_6\text{S}^-$ ) to  $4.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2^-$ ).

### $S_N(\text{ANRORC})$ Mechanism

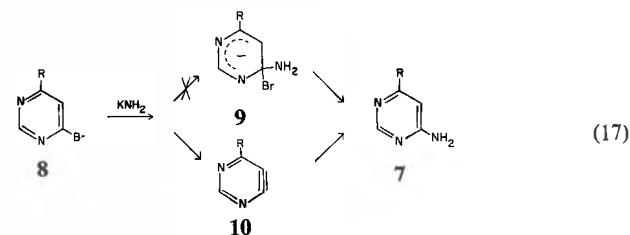
Another new mechanism, discovered by van der Plas in the early 1970s and recently reviewed by the same

author [34] is the so-called  $S_N(\text{ANRORC})$  mechanism. Its discovery, like that of the  $S_{RN}1$  mechanism, occurred during an investigation of substitution reactions which were presumed to proceed by the benzyne mechanism. One of the reactions studied was that of 5-bromo-4-R-pyrimidine **5** ( $R = t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{OH}, \text{NH}_2$ ) with  $\text{KNH}_2$  in liquid ammonia which gave exclusively the cine product 6-amino-4-R-pyrimidine **7** and no 5-amino-4-R-pyrimidine [35,36].

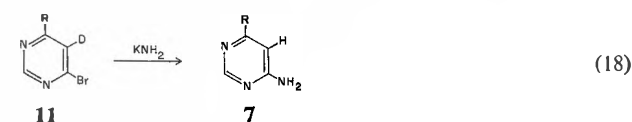


The obvious explanation for the product obtained was to assume a pyrimidyne intermediate **6**.

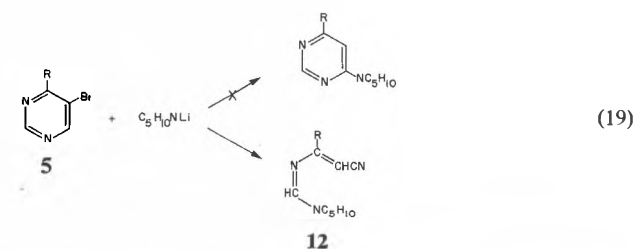
Another reaction was that of 6-bromo-4-R-pyrimidine **8** ( $R = t\text{-C}_4\text{H}_9$  or  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) with  $\text{KNH}_2$  which also yielded **7** as the sole product [37]. In this case the result is



consistent either with an  $S_N\text{Ar}$  pathway via **9** or the hetaryne pathway via **10**. The  $S_N\text{Ar}$  pathway could however be excluded by showing that 5-deuterio-pyrimidine **11**, after reaction with  $\text{KNH}_2$ , has lost the deuterium in the product, whereas **7** and **11** do not exchange deuterium under the reaction conditions.

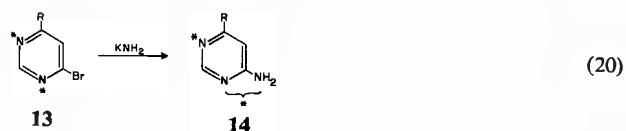


Doubts about the hetaryne interpretation arose however when the reaction of **5** ( $R = t\text{-C}_4\text{H}_9$  or  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) with lithium piperidide in piperidine/ether was investigated [38]. No 6-piperidino-4-R-pyrimidine was found; instead 2-aza-4-cyano-1-piperidine-1,3-butadiene **12** was isolated. This suggested that lithium piperidide attacks the 2-position of the pyrimidine ring



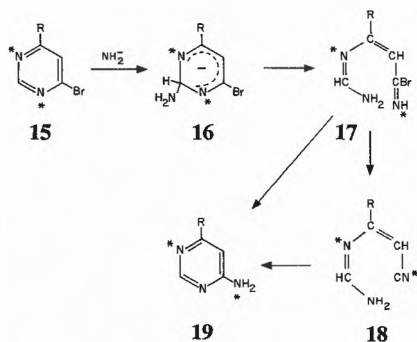
which is followed by ring opening and loss of bromide ion.

Suspecting that the reaction with  $\text{KNH}_2$  may also occur by nucleophilic attack on the 2-position followed by ring opening and subsequent ring closure, van der Plas [39, 40] reacted  $^{15}\text{N}$ -labeled 6-bromo-4-phenylpyrimidine **13** (label scrambled over the two nitrogens) with  $\text{KNH}_2$ . They found that no  $^{15}\text{N}$  had been lost in the product but that 83% of the label at the 1-position in **13** had moved to the exocyclic nitrogen in **14**. This shows that at least 83% of the reaction did not occur by the hetaryne mechanism.

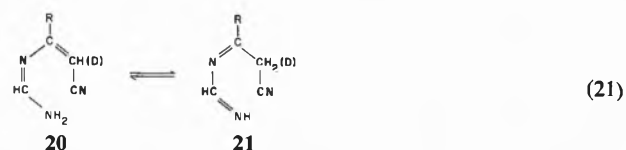


The results are consistent with the mechanism shown in Scheme 3. Conversion of **17** to the product may occur either directly or after loss of  $\text{HBr}$  via **18**; **18** is the analogue to **12** which was isolated in the piperidine reaction. Since the mechanism involves Addition of a Nucleophile, followed by Ring Opening and Ring Closure, it was called  $\text{S}_{\text{N}}(\text{ANRORC})$ .

Scheme 3:

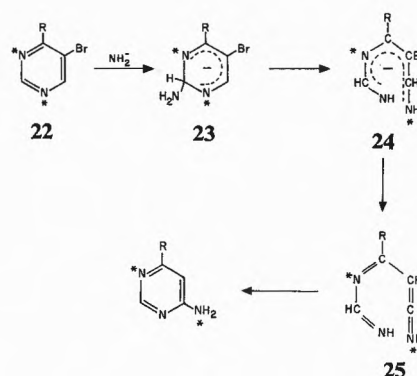


The  $\text{S}_{\text{N}}(\text{ANRORC})$  mechanism can account for other observations mentioned earlier. For example, the loss of deuterium in reaction 18 can be explained by a tautomeric equilibrium between **20** and **21** [34]. The reactions of 5-bromo-4-R-pyrimidines **5** which lead exclusively to the cine substitution products **7** are also



consistent with an  $\text{S}_{\text{N}}(\text{ANRORC})$  mechanism as shown by  $^{15}\text{N}$  labeling experiments, Scheme 4 [41]. Note that this mechanism is somewhat different from that of Scheme 3 in as much as it leads to cine substitution, while the one of Scheme 3 leads to substitution at the same carbon.

Scheme 4:

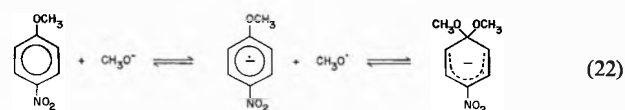


Van der Plas has suggested that one may distinguish the two mechanisms by the superscripts *n* (for "normal") and *cine*, e. g.,  $\text{S}_{\text{N}}(\text{ANRORC})^{\text{cine}}$  [34].

The  $\text{S}_{\text{N}}(\text{ANRORC})$  mechanism has been most thoroughly investigated for the reactions of pyrimidine derivatives but it has also been encountered with other azines. Some noteworthy examples are the reactions of  $\text{KNH}_2$  with chloropyrazine to form aminopyrazine [42], with phenyl-1,3,5-triazine to form aminophenyl-1,3,5-triazine [43], of 2-chloropurine to form 2-aminopurine [34], and many others [34].

#### Electron Transfer $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ Mechanism

There have been a number of claims that radical anions are precursors in the substitution reactions of certain nitro aromatic compounds [44–52]. In 1969 Shein [45] proposed a mechanism in which  $\sigma$ -complex formation proceeds through prior radical anion formation as shown for the case of *p*-nitroanisole and  $\text{NaOMe}$  (eq. 22).



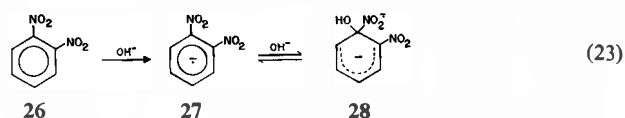
Interestingly, nitro aromatic compounds are among the substrates which do *not* undergo substitution by the  $\text{S}_{\text{RN}}1$  radical chain mechanism discussed above.

The presence of radicals which have been detected by ESR spectroscopy in many of the investigated systems is beyond doubt. What has been more difficult to prove is that the radicals are on the reaction coordinate of the substitution reaction rather than the products of side reactions. Two recent papers by Abe [51, 52] present evidence that the radical anions formed by the interaction of hydroxide ion with *o*- and *p*-dinitrobenzene in aqueous  $\text{Me}_2\text{SO}$  may in fact be intermediates in the substitution reactions, which lead to *o*- and *p*-nitrophenol, respectively.

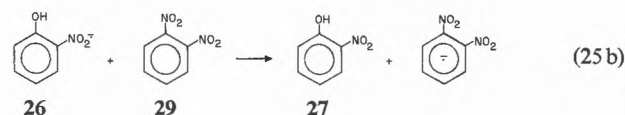
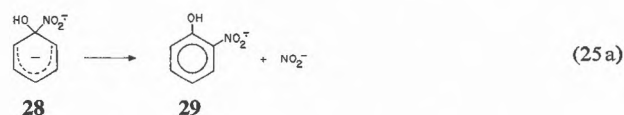
These workers report that the decay of the dinitrobenzene radical anion has the same rate as the appearance of the product and that no other radical beside the dinitrobenzene radical anion could be detected. This latter point indicates that the hydroxyl

radical which is a by-product of radical anion formation is rapidly converted into some other species; it implies that the identity of the rates of radical anion decay and nitrophenol formation is *not* a consequence of the radical anion just being formed in a side equilibrium.

Since the decay of the radical anion is base catalyzed, Abe [51, 52] proposed the following mechanism for the initial phase of the reaction.

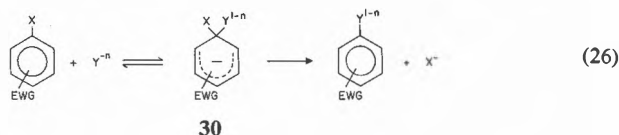


Product formation is visualized as occurring either as in eq. 19 or eq. 20. The authors have no experimental evidence which would allow a distinction between the two possibilities.



### $S_NAr$ Mechanism

This is the oldest mechanism and the one which prevails in aromatic and heteroaromatic systems activated by strong electron withdrawing groups. The basic features of this mechanism are summarized by eq. 26; they have been understood for a long time and reviewed frequently [7, 53–55].

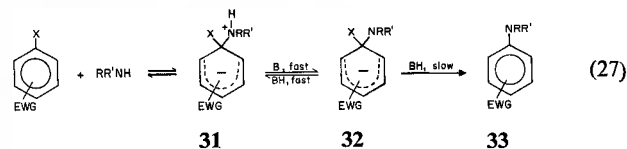


A great deal of research over the last 10–15 years has been focussed on the  $\sigma$ -complex or Jackson-Meisenheimer complex **30** [56, 57] which is formed in the first step of all  $S_NAr$  reactions. In weakly activated systems the  $\sigma$ -complex can usually not be detected directly but its presence has been demonstrated kinetically in a number of cases [55, 58]. With several strongly activating substituents  $\sigma$ -complexes can be detected by spectroscopic methods and in certain cases

even isolated [56, 57]. NMR spectroscopy has played a central role in the structural characterization of  $\sigma$ -complexes [56, 57] and flow NMR techniques have recently extended the scope of this method to short-lived complexes [59, 60].

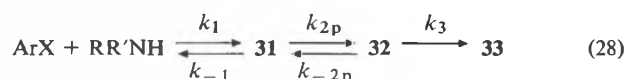
Another important development has been the increasing availability of fast reaction techniques to several laboratories, in particular the stopped-flow and temperature-jump techniques, which have allowed the kinetic characterization of  $\sigma$ -complex formation and decay; this area has been reviewed recently [61].

Our own work in this field has led to some important changes in our understanding of  $S_NAr$  reactions with amine nucleophiles. General base catalysis is often observed in reactions of secondary amines with activated aromatic substrates when the leaving group is a relatively sluggish one [55, 58]. Until recently the virtually universally accepted [55] mechanism for this catalysis has been the one shown in eq. 27, first proposed by *Bunnett* [62, 63]. It consists of a rapid equilibrium deprotonation of the zwitterionic  $\sigma$ -complex, **31**, followed by rate limiting general acid catalyzed leaving group departure from the anionic  $\sigma$ -complex, **32**; it is generally known as the SB-GA (Specific Base General Acid) mechanism.



It is a mechanism which satisfies the chemist's intuition because proton transfer involving normal acids and bases are known to be very rapid [64] and acid catalyzed leaving group departure assigns a logical function to the catalyst. In  $Me_2SO$  solution there is in fact direct evidence for this mechanism in the reaction of *n*-butylamine and *t*-butylamine with 1-ethoxy-2,4-dinitronaphthalene [59, 65]. In protic solvents the situation is quite different though, and several pieces of evidence indicate beyond any reasonable doubt that deprotonation of the zwitterion **31** is the rate limiting step.

Equation 28 allows a simple discussion of the conditions under



$$k_{2p} = \sum_i k_{2p}^{Bi} [Bi] + k_{2p}^{OH} [OH^-] \quad (29)$$

$$k_{-2p} = \sum_i k_{-2p}^{BH_i} [BH_i] + k_{-2p}^{H_2O} \quad (30)$$

$$k_3 = \sum_i k_3^{BH_i} [BH_i] + k_3^{H_2O} \quad (31)$$

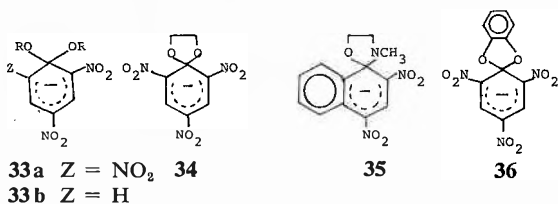
which either leaving group departure ( $k_3$ -step) or pro-

ton transfer ( $k_{2p}$ -step) is rate limiting;  $k_{2p}$  and  $k_{-2p}$  are defined by eq. 29 and 30 where  $k_{2p}^{\text{Bi}}$  and  $k_{2p}^{\text{OH}}$  refer to the deprotonation of **31** by general bases (notably  $\text{RR}'\text{NH}$ ) and  $\text{OH}^-$ , respectively, while  $k_{-2p}^{\text{Bi}}$  and  $k_{-2p}^{\text{H}_2\text{O}}$  refer to the protonation of **32** by general acids (notably  $\text{RR}'\text{NH}_2^+$ ) and the solvent, respectively;  $k_3$  is defined by eq. 31 where  $k_3^{\text{Bi}}$  refers to concerted catalysis by general acids (notably  $\text{RR}'\text{NH}_2^+$ ) while  $k_3^{\text{H}_2\text{O}}$  refers to the unassisted or solvent assisted leaving group departure.

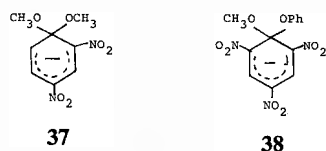
Typically, **31** and **32** are steady state intermediates. Thus, for the SB-GA mechanism to prevail we must have  $k_3 \ll k_{-2p}$  and  $k_{-1} \gg k_{2p} k_3 / k_{-2p}$ ; if only the first but not the second condition is met, the  $k_1$  step becomes rate limiting and no base catalysis is observed. Furthermore, the  $k_3$ -step must be general acid catalyzed, i.e.,  $\sum k_3^{\text{Bi}} [\text{BH}_i]$  term in eq. 31 must be large, otherwise the overall reaction becomes *specific* base catalyzed.

The conditions for rate limiting proton transfer are  $k_3 \gg k_{-2p}$  and  $k_{-1} \gg k_{2p}$ ; again, if the latter condition is not met, no catalysis can be observed.

While studying the kinetic behavior of  $\sigma$ -complexes in protic solvents we made several observations which are inconsistent with the SB-GA mechanism but which support the notion of a rate limiting proton transfer: 1. General acid catalysis of alkoxide ion departure from complexes such as **33** [66], **34** [67], **35** [68] and **36** [69] is weak or undetectable even with acids considerably stronger than  $\text{RR}'\text{NH}_2^+$ , while the SB-GA mechanism calls for strong catalysis of leaving group departure by  $\text{RR}'\text{NH}_2^+$ .

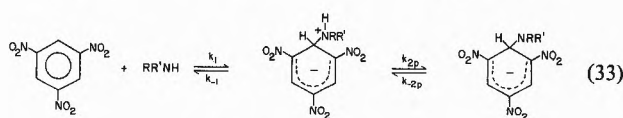
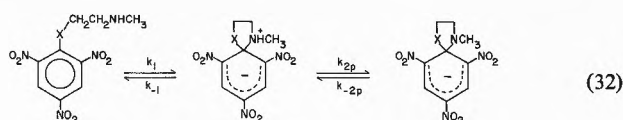


2. Suitable extrapolation of the rates of alkoxide and phenoxide ion departure from complexes such as **37** [70], **38** [71] and of spiro ring opening in **34** [67] and



**36** [69] have allowed us to estimate the order of magnitude of  $k_3$  ( $\approx k_3^{\text{H}_2\text{O}}$ ) for typical leaving groups in reaction 28 [58]. These estimates indicate that the condition  $k_3 \gg k_{-2p}$  usually prevails, which is inconsistent with the SB-GA mechanism but consistent with rate limiting proton transfer.

3. Temperature-jump studies on model reactions such

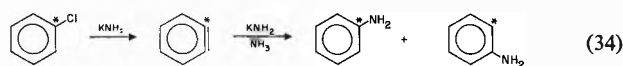


as eq. 32 ( $\text{X} = \text{NCH}_3$  [72],  $\text{X} = \text{O}$  [68]), **33** [73] and similar systems [74] showed that at low base concentrations proton transfer is rate limiting in the formation of the anionic  $\sigma$ -complex. Interestingly, this is not because proton transfer is abnormally slow (the rates are close to the diffusion controlled limit) but because  $k_{-1}$  is high, leading to the condition  $k_{-1} \gg k_{2p}$ . Extrapolation of these results to typical  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  substrates suggests even higher  $k_{-1}$  values [58] making rate limiting proton transfer in «real» substitution reactions even more prevalent.

As little as 8–10 years ago the suggestion that a diffusion controlled proton transfer step can be rate limiting in reactions whose overall rates are slow and measurable by conventional techniques would have been met with a lot of scepticism. One of the first examples where a diffusion controlled proton transfer step was definitely shown to be rate limiting was in the intramolecular aminolysis of a thiol ester and the hydrolysis of a thiazoline [75]. Over the last 10 years an increasing number of reactions have been reported, mainly in the area of nucleophilic additions to carbonyl carbon, where diffusion controlled deprotonation of a zwitterionic tetrahedral intermediate (amine reactions) or protonation on the alkoxy oxygen of tetrahedral intermediates is rate limiting [76, 77]. In fact, the ever increasing number of such examples, most recently also reported in the nucleophilic addition of amines to olefins [78], indicates that rate limiting diffusion controlled proton transfer is a very common phenomenon in chemistry.

### Arynes and Hetarynes

The discovery of the aryne mechanism, first firmly established by *Roberts* [79, 80] in 1953 in the classical isotope scrambling experiment shown in eq. 34, has



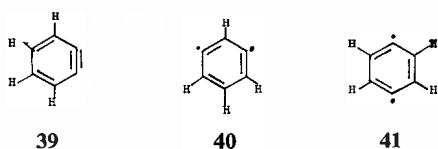
led to the development of a whole new field in organic chemistry whose scope reaches far beyond nucleophilic aromatic substitutions. This large scope is mainly due to the fact that arynes can be generated under a variety of non-basic conditions and can react with a large number of reagents which lead not only to aromatic substitution but to cyclo-additions, Diels-Alder reactions and others. The field has been reviewed frequently [81–86].

A landmark event in the investigation of a reaction mechanism involving unstable intermediates is the isolation and/or physical (spectroscopic) characterization of such intermediates. Due to the low thermodynamic as well as kinetic stability of arynes this has been quite a difficult task but in 1973 *Chapman* et al. [87] succeeded in isolating benzyne in an argon matrix at 8°K and taking its IR spectrum.

Using a similar technique, the IR spectrum of 9,10-dehydroanthracene, which can be regarded as a model for p-benzyne, has also been obtained [88]. The results are consistent with a singlet diradical structure.

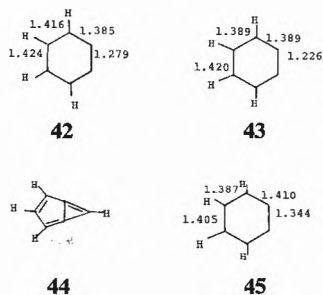
In a different approach, *Jayalekshmy* and *Mazur* [89, 90] used the "pseudodilution" technique for the generation of a benzyne with a life time of over a minute at room temperature. In this technique the benzyne precursor is attached to a polymer film which effectively prevents the very rapid dimerization of benzyne to biphenylene [91], one of the main factors responsible for the short life time of benzyne.

The structure of arynes and hetarynes has, not surprisingly, fascinated theoretical chemists for some time. Depending on the type and sophistication of the calculations, quite different and sometimes contradictory conclusions have been drawn. For example, calculations based on the, probably unrealistic, assumption that the geometries of o-, m- and p-benzyne are similar to



that of benzene, lead to the conclusion that (1) o-benzyne has a singlet groundstate while m- and p-benzyne have triplet groundstates [92,93], (2) that the order of stability is **39** > **41** > **40** [94], and (3) that the heat of formation of o-benzyne is 72.6 kcal/mole [95]. The calculated heat of formation differs substantially from the two experimental estimates of  $118 \pm 5$  kcal/mole [96] and of 100 kcal/mole [97] obtained by mass spectrometry.

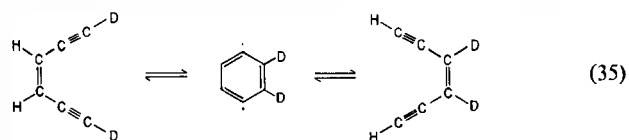
A MINDO/2 calculation by *Haselbach* [98] with complete optimization of the geometry led to  $\Delta H_f = 107$  kcal/mole which is much closer to the experimental estimates.



A more recent MINDO/3 calculation [99] suggests the geometry shown in **42** for o-benzyne and a  $\Delta H_f$  of 118.4 kcal/mole (or 114.2 kcal/mole with configuration interaction). The same study also concludes that m-benzyne has a singlet groundstate which is in contrast to earlier studies [92,93] but in agreement with *Hess* and *Schaad* [100], and that m-benzyne has a stability similar to that of o-benzyne.

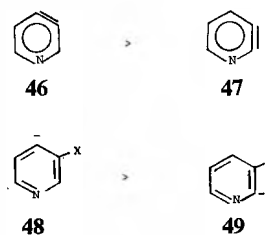
The most recent calculations by an ab initio method using an extended basis (4-31 G) level concludes that the relative energies are definitely in the order ortho (0.0) < meta (14.5) < para (23.3) (relative energies in kcal/mole given in parentheses) with o- and m-benzyne definitely having a singlet groundstate while the energies of the two states of p-benzyne are too close to differentiate between a singlet and a triplet [101]. Thus, as far as m-benzyne is concerned, its structure is probably best represented as bicyclo[3.1.0]hexa-1,3,5-triene **44**, a view which has received experimental support [102, 103]. The geometry of o-benzyne is shown in **43**.

Experimental evidence for p-benzyne is scarce. An example where p-benzyne has been postulated as an intermediate is in the isomerization reaction **35** [104]; for other examples see *Bergman* [105] and *Breslow* [106].



Another approach in calculating the structure of o-benzyne has been to carry out a normal coordinate analysis [107] of the matrix IR spectrum reported by *Chapman* et al. [87]. The structure is as shown in **45**; the authors conclude that o-benzyne is properly viewed as a cycloalkyne rather than as a resonance hybrid with considerable cumulene character [98].

In the area of hetarynes extended *Huckel* Theory calculations on pyridynes indicate that 3,4-pyridyne is more stable than 2,3-pyridyne [108]; this result has been confirmed recently by MNDO calculations [109].



The calculations of *Adam* et al. [108] further show that the anion formed by deprotonation of 3-halopyridine at the 4-position is more stable than at the 2-position. Both factors would tend to favor the formation of 3,4-pyridyne from 3-halopyridines. This is in fact observed [110-112]; the 2,3-pyridyne can only

be obtained if the 4-position is blocked by an alkyl group [113].

The higher stability calculated for **48** is also in agreement with the observation that base catalyzed deuterium exchange of 3-chloropyridine predominates at the 4-position over the 2-position [114].

### S<sub>N</sub>1 Mechanism

The aromatic S<sub>N</sub>1 mechanism which has only been shown to occur with arenediazonium ions was first proposed by *Waters* in 1942 [115]. The reactions of arenediazonium ions with nucleophiles have been studied for over 80 years [116] but it is only recently that a detailed understanding of this mechanism has emerged.



The early evidence in favour of an S<sub>N</sub>1 process, eq. 36, has been summarized by *Bunnett* [117]; it included observations that the reaction was kinetically of the first order and that the rate was essentially independent of the nature and concentration of added metal halide salts even though at high concentrations of such salts the product was to a large extent the aryl halide. These findings clearly exclude a transition state in which the nucleophile participates.

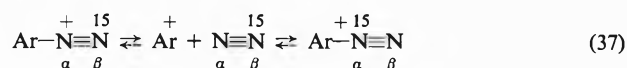
Nevertheless, in 1969 *Lewis* et al. [118] suggested an S<sub>N</sub>2-type one-step mechanism instead. They based their proposal on the fact that the rate of decomposition of several arenediazonium salts increases linearly with the concentration of nucleophiles such as SCN<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>.

Additional support for the idea of a direct nucleophilic displacement came from a kinetic demonstration of nucleophilic participation in the arylation of toluene, benzene, trifluoromethylbenzene and anisole with benzenediazonium tetrafluoroborate in trifluoroethanol [116, 119]. The alternative S<sub>N</sub>Ar mechanism, consistent with the rate law, was dismissed because strongly electron withdrawing substituents in the ortho and para positions of the arenediazonium ion do not accelerate hydroxydediazoniations [116].

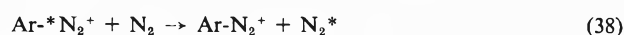
In 1975 *Swain* et al. [120–122] published the results of several experiments aimed at clarifying the confused state of the field. For example, they observed that the rate constant for hydrolysis of benzenediazonium ion varies less than 2% when the medium is changed from 80 to 105% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> despite the fact that the activity of water changes more than 1000 fold just from 80 to 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [120]. This clearly shows that covalent bond formation between carbon and water (or HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) is extremely small or absent in the transition state.

Other evidence in favor of an S<sub>N</sub>1 process includes a very large α-<sup>15</sup>N kinetic isotope effect ( $k^{14}/k^{15} = 1.038$ )

indicating very extensive C–N bond breaking in the transition state [122], and a large secondary kinetic hydrogen isotope effect of 1.22 for each ortho hydrogen, pointing to substantial carbonium ion character of the transition state [121]. Entropies of activation [120] and substituent effects on the rate [120] were also shown to be consistent with the S<sub>N</sub>1 mechanism. An interesting question is whether the first step (loss of N<sub>2</sub>) is reversible to a measurable extent. Two experiments were performed aimed at clarifying this point. One involved the demonstration of isotopic rearrangement; eq. 37.



An early demonstration of 1–2% rearrangement in the dediazonation of benzene and toluene diazonium ion by *Lewis* [124, 125] was first suspected to be an artifact [126] but was later confirmed [127] and considerably strengthened by observations in more suitable systems where the extent of rearrangement is much higher [128–130]; with 2,4,6-trimethylbenzenediazonium ion, after 70% dediazonation, rearrangement reaches 20.9% and 36.9% in trifluoroethanol and 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP), respectively [129, 130]. The other experiment was to show that <sup>15</sup>N-labeled diazonium ions are able to exchange their nitrogen with external <sup>14</sup>N<sub>2</sub> [128–130]. This exchange is quite modest in the case of the



benzenediazonium ion (2.46% after 70% dediazonation in trifluoroethanol under 300 atm of N<sub>2</sub>) [128] but becomes appreciable (17.75%) in the case of 2,4,6-trimethylbenzenediazonium ion in HFIP [129]. It should be noted here that quite apart from their relevance to the S<sub>N</sub>1 mechanism these latter experiments are of much broader significance because they constitute the first known examples of a reaction of a nitrogen molecule with a purely organic reagent in solution [128].

The simplest mechanism which seems to accommodate the above results would be the one shown in eq. 39

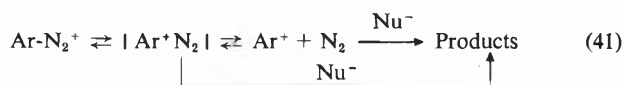


with the steady state rate law

$$-\frac{d[\text{Ar}-\text{N}_2^+]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{Nu}^-]}{k_{-1} [\text{N}_2] + k_2 [\text{Nu}^-]} \quad (40)$$

However, two pieces of evidence suggest a mechanism involving not just one but at least two intermediates: (1) After 70% conversion of 2,4,6-trimethylbenzenediazonium ion in HFIP, N<sub>α</sub>-N<sub>β</sub> rearrangement has proceeded more than twice as fast (37%) as the ex-

change with external  $N_2$  (16.5%) [129]. (2) The rate of dediazonation, determined as a function of  $N_2$  pressure cannot be fitted to eq. 40 [130]. These results are consistent with mechanism 41; the first intermediate is a molecule-ion pair



and  $N_\alpha$ - $N_\beta$  rearrangement can occur not only with the free aryl cation but within the molecule-ion pair. On the other hand, exchange with external nitrogen occurs only with the free aryl cation.

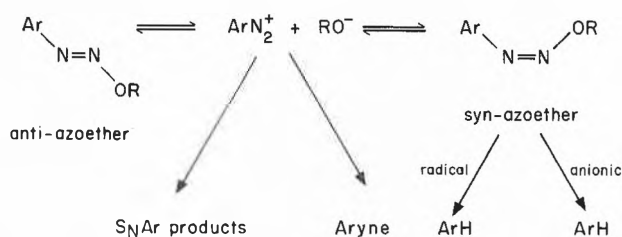
Just as the structure of arynes, the structure of aryl cations poses interesting problems for the theoretical chemist. Although originally assumed to be a triplet [131] there seems general agreement now that the phenyl cation is a singlet [132]. According to a recent ab initio calculation [132] the singlet phenyl cation is of comparable energy to the vinyl cation and is highly

distorted, with a  $\text{CCC}$  angle of  $145^\circ$ .

The situation with substituted phenyl cations changes in that calculations show that strong  $\pi$ -donors such as the  $\text{NH}_2$  and  $\text{OH}$  group in the para position stabilize the triplet to such an extent that it becomes the ground-state [133]. This prediction has been experimentally confirmed by ESR spectroscopy on aryl cations generated by UV irradiation at  $77^\circ\text{K}$  of arenediazonium salts substituted at the 4-position by dialkylamino groups [134].

Reactions of arenediazonium ions in basic solution, most thoroughly studied in methanolic  $\text{NaOMe}$ , open up additional possibilities. Dediazonation occurs by a radical as well as a carbanionic mechanism [135, 136] although according to recent views these reactions proceed via the syn-aryloxy methyl ether rather than directly from the arenediazonium ion [137, 138].  $S_N\text{Ar}$  displacements of a ring substituent activated by the diazonio group has been known to occur [116]; new examples have been reported recently along with cases of aryne formation by elimination of the diazonio group and an adjacent proton [133].

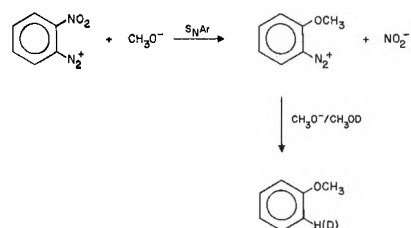
Scheme 5:



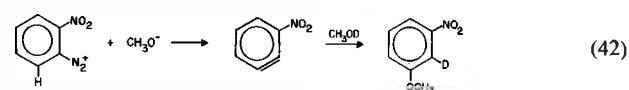
Scheme 5 summarizes the various competing reactions [137–139] which sometimes can all be observed simultaneously [139]. An example is the reaction of 2-nitro-

benzenediazonium ion in  $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OD}$  which leads to 11.1% anisole, 56.6% nitrobenzene and 2.75% 3-nitroanisole, with the nitrobenzene and anisole monodeuterated to the extent of 15.5% and 19.0%, respectively, and the 3-nitroanisole 87% monodeuterated [139]. These products can be accounted for as follows: nitrobenzene is formed by dediazonation partly through the radical (no deuterium uptake) and partly through the carbanionic mechanism (15.5% deuterium uptake). Anisole arises by  $S_N\text{Ar}$  displacement of the nitro group, followed by dediazonation, again via the two competing mechanisms, Scheme 6.

Scheme 6:



3-Nitroanisole is presumably formed via an aryne, eq. 42.



### Concluding Remarks

Zoltewicz's recent review [85] of nucleophilic aromatic substitution ends with the phrase "Clearly, aromatic nucleophilic substitution continues to remain a diverse, rapidly expanding area of chemistry with a promising future". The developments over the last few years bear out and strengthen this view.

### References and Notes

- Recent reviews: (a) V.I. Stenberg and D.R. Dutton: *Tetrahedron* 28 (1972) 4635; (b) T. Matsuura and K. Omura: *Synthesis* 1974, 173; (c) J.A. Zoltewicz: *Topics Curr. Chem.* 59 (1975) 33.
- J.F. Bunnett: *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 413.
- J.K. Kim and J.F. Bunnett: *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7463, 7464.
- N. Kornblum, R.E. Michel and R.C. Kerber: *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5662.
- G.A. Russell and W.C. Danen: *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5663; 90 (1968) 347.
- J.F. Bunnett and J.E. Sundberg: *Chem. Pharm. Bull.* 23 (1975) 2620.

- 5 R. A. Rossi, R. H. de Rossi and A. F. Lopez: *J. Org. Chem.* **41** (1976) 3371.
- 6 C. K. Ingold: "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, 1969, p. 547.
- 7 J. F. Bunnett and R. E. Zahler: *Chem. Rev.* **49** (1951) 275.
- 8 J. F. Bunnett and B. F. Gloor: *J. Org. Chem.* **39** (1974) 382.
- 9 R. G. Scamehorn and J. F. Bunnett: *J. Org. Chem.* **42** (1977) 1449.
- 10 R. A. Rossi and J. F. Bunnett: *J. Org. Chem.* **37** (1972) 3570.
- 11 R. A. Rossi and J. F. Bunnett: *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 683.
- 12 R. A. Rossi and J. F. Bunnett: *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3020.
- 13 J. F. Bunnett and B. F. Gloor: *J. Org. Chem.* **38** (1973) 4156.
- 14 R. A. Rossi, R. H. de Rossi and A. F. Lopez: *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1252.
- 15 R. A. Rossi and J. F. Bunnett: *J. Org. Chem.* **38** (1973) 1407.
- 16 J. V. Hay and J. F. Wolfe: *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3702.
- 17 S. Hoz and J. F. Bunnett: *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4690.
- 18a J. Pinson and J.-M. Savéant: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1974, 934.
- 18b J. Pinson and J.-M. Savéant: *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1506.
- 19 J. F. Bunnett and X. Creary: *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3173.
- 20 J. A. Zoltewicz and T. M. Oestreich: *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6863.
- 21 J. F. Bunnett and X. Creary: *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3611.
- 22 J. F. Bunnett and X. Creary: *J. Org. Chem.* **40** (1975) 3740.
- 23 A. B. Pierini and R. A. Rossi: *J. Organometal. Chem.* **144** (1978) C12.
- 24 J. F. Wolfe, J. C. Greene and T. Hudlicky: *J. Org. Chem.* **37** (1972) 3199.
- 25 J. V. Hay, T. Hudlicky and J. F. Wolfe: *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 374.
- 26 A. P. Komin and J. F. Wolfe: *J. Org. Chem.* **42** (1977) 2481.
- 27 M. F. Semmelhack and T. M. Bargar: *J. Org. Chem.* **42** (1977) 1481.
- 28 J. F. Bunnett and X. Creary: *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3612.
- 29 J. F. Bunnett and J. E. Sundberg: *J. Org. Chem.* **41** (1976) 1702.
- 30 D. A. de Bie, H. C. van der Plas and B. Geurtsen: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1974) 1363.
- 31 J. F. Bunnett and B. F. Gloor: *Heterocycles* **5** (1976) 377.
- 32 C. Galli and J. F. Bunnett: personal communication.
- 33 C. Amatore, J. Chaussard, J. Pinson, J.-M. Savéant and A. Thiebault: *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 34 H. C. van der Plas: *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 462.
- 35 H. C. van der Plas and G. Geurtsen: *Tetrahedron Lett.* 1964, 2093.
- 36 H. C. van der Plas: *Tetrahedron Lett.* 1965, 555.
- 37 H. C. van der Plas, P. Smit and K. Koudijs: *Tetrahedron Lett.* 1968, 9.
- 38 H. C. van der Plas and A. Koudijs: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **89** (1970) 129.
- 39 J. de Valk and H. C. van der Plas: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **90** (1971) 1239.
- 40 J. de Valk and H. C. van der Plas: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **91** (1977) 1414.
- 41 C. A. H. Rasmussen and H. C. van der Plas: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **96** (1977) 101.
- 42 P. J. Lont, H. C. van der Plas and A. J. Verbeek: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **91** (1972) 949.
- 43 G. Simig and H. C. van der Plas: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **96** (1976) 125.
- 44 K. A. Bilevitch, N. N. Pubnov and O. Y. Okhlobystin: *Tetrahedron Lett.* 1968, 3465.
- 45 S. M. Shein, L. V. Bryukhovetskaya, V. F. Starichenko and T. M. Ivanova: *Organic Reactivity* **6** (1969) 1087.
- 46 L. A. Blyumenfeld, L. V. Bryukhovetskaya, G. V. Fomin and S. M. Shein: *Zh. Phys. Khim.* **44** (1970) 931.
- 47 S. M. Shein, L. V. Bryukhovetskaya and T. M. Ivanova: *Izv. Acad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1973, 1596.
- 48 L. V. Bryukhovetskaya, L. V. Mironova and S. M. Shein: *Izv. Acad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1973, 1601.
- 49 T. Abe: *Chem. Lett.* 1973, 1339.
- 50 I. I. Bilkis and S. M. Shein: *Tetrahedron* **31** (1975) 969.
- 51 T. Abe and Y. Ikegami: *Bull. Chem. Soc. Jap.* **49** (1976) 3227.
- 52 T. Abe and Y. Ikegami: *Bull. Chem. Soc. Jap.* **51** (1978) 196.
- 53 S. D. Ross: *Prog. Phys. Org. Chem.* **1** (1963) 31.
- 54 J. Miller: "Aromatic Nucleophilic Substitution", Elsevier, New York, 1968.
- 55 C. F. Bernasconi: *MTP Int. Rev. Sci.: Org. Chem., Ser. One* **3** (1973) 33.
- 56 M. R. Crampton: *Adv. Phys. Org. Chem.* **7** (1969) 211.
- 57 M. J. Strauss: *Chem. Rev.* **70** (1970) 667.
- 58 C. F. Bernasconi, R. H. de Rossi and P. Schmid: *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4090.
- 59 C. A. Fyfe, A. Koll, S. W. H. Damji, C. D. Malkiewich and P. A. Forte: *Can. J. Chem.* **55** (1977) 1468.
- 60 C. A. Fyfe, S. W. H. Damji and A. Koll: *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 951, 956.
- 61 C. F. Bernasconi: *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 147.
- 62 J. F. Bunnett and G. T. Davis: *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 665, footnote 27.
- 63 J. F. Bunnett and R. H. Garst: *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 3879.
- 64 M. Eigen: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 1.
- 65 J. A. Orvik and J. F. Bunnett: *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2417.
- 66 C. F. Bernasconi and J. R. Gandler: *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 8117.
- 67 M. R. Crampton and M. J. Willison: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1974) 1686.
- 68 C. F. Bernasconi, C. L. Gehriger and R. H. de Rossi: *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 8451.
- 69 C. F. Bernasconi and H.-C. Wang: *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6265.
- 70 C. F. Bernasconi: *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4982.
- 71 C. F. Bernasconi and M. C. Muller: *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5530.
- 72 C. F. Bernasconi and C. L. Gehriger: *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1092.
- 73 C. F. Bernasconi, M. C. Muller and P. Schmid: *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3189.
- 74 C. F. Bernasconi and F. Terrier: *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 7458.
- 75 R. E. Barnett and W. P. Jencks: *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2358.
- 76 W. P. Jencks: *Chem. Rev.* **72** (1972) 707.
- 77 W. P. Jencks: *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 425.
- 78 C. F. Bernasconi and D. J. Carré: *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2698.
- 79 J. D. Roberts, H. E. Simmons, Jr., L. A. Carlsmith and C. W. Vaughan: *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 3290.
- 80 J. D. Roberts, D. A. Semenov, H. E. Simons, Jr., and L. A. Carlsmith: *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 601, 611.
- 81 R. W. Hoffmann: "Dehydrobenzene and Cycloalkynes", Academic Press, New York, 1967.
- 82 R. L. Gilchrist and C. W. Rees: "Carbenes, Nitrenes and Arynes", Nelson, London, 1969.
- 83 H. Heaney: *Fortschr. Chem. Forsch.* **16** (1970) 35.
- 84 E. K. Fields: *Org. React. Intermed.* 1973, 449.
- 85 J. A. Zoltewicz: *Int. Rev. Sci., Org. Chem. Series Two* **3** (1976) 63.
- 86 T. A. Kauffmann and R. Wirthwein: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 20.
- 87 O. L. Chapman, K. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder and G. Orr: *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6134.
- 88 O. L. Chapman, C.-C. Chang and J. Kolc: *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5703.

- 89 *P. Jayalekshmy* and *S. Mazur*: *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6710.
- 90 *S. Mazur* and *P. Jayaleskhmy*: *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 677.
- 91 *M. E. Schaefer* and *R. S. Berry*: *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4497.
- 92 *D. L. Wilhite* and *J. L. Whitten*: *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2858.
- 93 *R. W. Atkin* and *T. A. Claxton*: *Trans. Farad. Soc.* 66 (1970) 257.
- 94 *R. Hoffmann*, *A. Imamura* and *W. H. Here*: *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1499.
- 95 *P. Millie*, *L. Praud* and *J. Serre*: *Int. J. Quantum Chem.* 4 (1971) 187.
- 96 *H. T. Gruetzmacher* and *J. Lohman*: *J. Liebigs Ann. Chem.* 705 (1967) 81.
- 97 *H. M. Rosenstock*, *J. T. Larkins* and *J. A. Walker*: *Int. J. Mass Spectrum. Ion Physics* 11 (1973) 309.
- 98 *E. Haselbach*: *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1987.
- 99 *M. J. S. Dewar* and *W.-K. Li*: *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5569.
- 100 *B. A. Hess* and *L. J. Schaad*: *Tetrahedron Lett.* 1971, 17.
- 101 *J. O. Noell* and *M. D. Newton*: *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 51.
- 102 *W. N. Washburn*: *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1615.
- 103 *W. N. Washburn* and *R. Zahler*: *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7827, 7828.
- 104 *R. R. Jones* and *R. G. Bergman*: *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1977) 660.
- 105 *R. G. Bergman*: *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 25.
- 106 *R. Breslow*, *J. Napierski* and *T. C. Clarke*: *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6275.
- 107 *J. W. Laing* and *R. S. Berry*: *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 660.
- 108 *W. Adam*, *A. Grimison* and *R. Hoffmann*: *J. Am. Chem. Soc.* 91 (2590) 1969.
- 109 *M. J. S. Dewar* and *G. P. Ford*: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1977, 539.
- 110 *N. Y. Pieterse* and *H. J. den Hertog*: *Rec. Trav. Chim.* 80 (1961) 1376.
- 111 *T. Kauffmann* and *F. B. Boettcher*: *Angew. Chem.* 73 (1961) 65.
- 112 *T. Kauffmann* and *F. B. Boettcher*: *Chem. Ber.* 95 (1962) 1528.
- 113 *H. J. den Hertog*, *M. J. Pieterse* and *D. M. Buurman*: *Rec. Trav. Chim.* 83 (1963) 1173.
- 114 *J. A. Zoltewicz* and *C. L. Smith*: *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4766; 89 (1967) 3358.
- 115 *W. A. Waters*: *J. Chem. Soc.* 1942, 266.
- 116 *H. Zollinger*: *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 335.
- 117 *J. F. Bunnett*: *Quart. Rev.* 12 (1958) 1.
- 118 *E. S. Lewis*, *L. D. Hartung* and *B. M. McKay*: *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 419.
- 119 *P. Burri* and *H. Zollinger*: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2204.
- 120 *C. G. Swain*, *J. E. Sheats* and *K. G. Harbison*: *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 783.
- 121 *C. G. Swain*, *J. E. Sheats*, *D. G. Gorenstein* and *K. G. Harbison*: *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 791.
- 122 *C. G. Swain*, *J. E. Sheats* and *K. G. Harbison*: *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 796.
- 123 *C. G. Swain* and *R. J. Rogers*: *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 799.
- 124 *J. M. Insole* and *E. S. Lewis*: *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 122.
- 125 *E. S. Lewis* and *J. M. Insole*: *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 32.
- 126 *A. K. Bose* and *I. Kujayevsky*: *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2325.
- 127 *E. S. Lewis* and *R. E. Halliday*: *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 426.
- 128 *R. G. Bergstrom*, *R. G. M. Landells*, *G. H. Wahl* and *H. Zollinger*: *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3301.
- 129 *I. Szele* and *H. Zollinger*: *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2811.
- 130 *Y. Hashida*, *R. G. M. Landells*, *G. E. Lewis*, *I. Szele* and *H. Zollinger*: *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2816.
- 131 *R. W. Taft*: *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3350.
- 132 *J. D. Dill*, *P. v. R. Schleyer*, *J. S. Binkley*, *R. Seeger*, *J. A. Pople* and *E. Haselbach*: *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5428 and references cited therein.
- 133 *J. D. Dill*, *P. v. R. Schleyer* and *J. A. Pople*: *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1.
- 134 *A. Cox*, *T. J. Kemp*, *D. R. Payne*, *M. C. R. Symons* and *P. P. de Moira*: *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4779.
- 135 *J. F. Bunnett* and *H. Takayama*: *J. Org. Chem.* 33 (1968) 1924.
- 136 *J. F. Bunnett* and *H. Takayama*: *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5173.
- 137 *T. J. Broxton* and *D. L. Roper*: *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2157.
- 138 *C. S. Anderson* and *T. J. Broxton*: *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2454.
- 139 *T. J. Broxton* and *J. F. Bunnett*: *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 133.

# Phasentransfer-Katalyse.

## Eine vielseitige, moderne Synthesetechnik mit potentieller Bedeutung für die Farbenchemie\*

Eckehard Volker Dehmlow

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin \*\*, BRD.

### Abstract

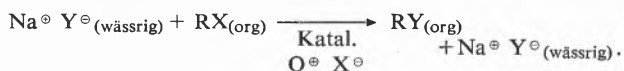
Phase transfer catalysis is a modern technique that permits reactions between substances that are dissolved in water or are present as solids and other compounds dissolved in organic media. These processes are catalyzed by onium salts or crown ethers in most cases. A brief survey of factors controlling the catalytic efficiency (choice of suitable catalyst, use of a good reagent/solvent combination etc.) is given based on some known extractabilities of ion pairs. Although this method is just 10 years old, almost 1300 references are known today. Thus, a limited number of applications are chosen arbitrarily to discuss applications of phase transfer catalysis. Special attention is given *inter alia* to vast changes in lipophilicities of dyes by the use of judiciously chosen counter ions, i. e. water soluble dyes can be transformed into toluene soluble ones. These then can be reacted further in organic media. Furthermore, unusual solubility properties and reactions of diazonium salts can be achieved with phase transfer catalysis.

### 1. Einleitung

Seit etwa einer Dekade gibt es den Begriff «Phasentransfer-Katalyse» (PTC), der zuerst 1968 in Patenten [1] und 1971 in einem einführenden Artikel von Starks [2] angewendet wurde. Historisch gesehen wurde schon früher vereinzelt über PTC-Reaktionen berichtet, wiederum besonders in Patenten, jedoch wurde in diesen Fällen nicht die Allgemeingültigkeit des Prinzips erkannt.

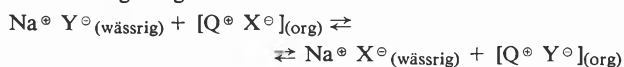
*Ein Phasentransfer-Katalysator beschleunigt oder ermöglicht die Umsetzung von Stoffen, die sich in unterschiedlichen, nicht ineinander löslichen Phasen befinden.*

Typisch ist zum Beispiel die Reaktion zwischen einem Salz in fester Form oder in Wasser gelöst und einem organischen Stoff in einem unpolaren organischen Lösungsmittel, etwa eine Substitution



Sorgfältige Einzeluntersuchungen haben ergeben, dass der Verlauf der Reaktion wie folgt in Teilschritte zerfällt:

Extraktionsgleichgewicht\*:



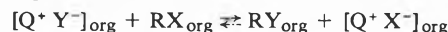
\* Eckige Klammern sollen Ionenpaare bezeichnen.

\* Vorgetragen auf dem 7. Internationalen Farbensymposium in Interlaken, 24.–27. September 1979.

\*\* neue Adresse des Autors: Prof. Dr. E. V. Dehmlow, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstrasse 25, D-4800 Bielefeld, Deutschland.

Das im organischen Medium gelöste Katalysatorsalz QX tauscht mit dem NaY im Wasser das Anion aus. Es entsteht ein in dem verwendeten unpolaren Medium praktisch nicht dissoziiertes, wenig solvatisiertes Ionenpaar, das eine hohe chemische Reaktivität aufweist.

Eigentliche Reaktion:



Die Umsetzung erfolgt meist rascher als in konventionellen Medien (Alkohole, Wasser/Aceton, Essigsäure), da die Ionenpaare nicht durch Wasserstoffbrücken abgeschildert sind. Das rückgebildete Katalysatorionenpaar steht nach Anionenaustausch erneut zur Umsetzung bereit.

Das PTC-Prinzip ist also ausserordentlich einfach, und dementsprechend ist es nicht verwunderlich, dass der Durchbruch der neuen Synthesemethode sehr schnell erfolgte. Die Zahl der Veröffentlichungen auf dem Gebiet liegt bereits über 1200. Neben zahlreichen Übersichtsartikeln (z. B. [3–8]) gibt es bereits mehrere Monographien [9–11].

Obwohl fast jeder präparativ arbeitende Chemiker den Begriff «Phasentransfer-Katalyse» unterdessen kennen dürfte\*, steht der breiten Anwendung – wie bei jeder neuen Technik – eine gewisse psychologische Aktivierungsbarriere entgegen, die der einzelne Forscher erst einmal überwinden muss. Und wenn dann gleich die ersten 3 oder 5 Versuche nicht gelingen, wird doch lieber zu vertrauten Methoden zurückgegriffen ...

So ist die PTC auf dem Gebiet der Farbenchemie noch weitestgehend Neuland. Es soll hier versucht werden, die allgemeinen Prinzipien herauszustellen, die die Anwendung der PTC auf unterschiedlichen Gebieten ermöglichen. Im Anschluss daran werden einige Anwendungsbeispiele aus verschiedenen Bereichen, darunter auch dem der Farbstoffe diskutiert.

### 2. Allgemeine Prinzipien der Phasentransfer-Katalyse

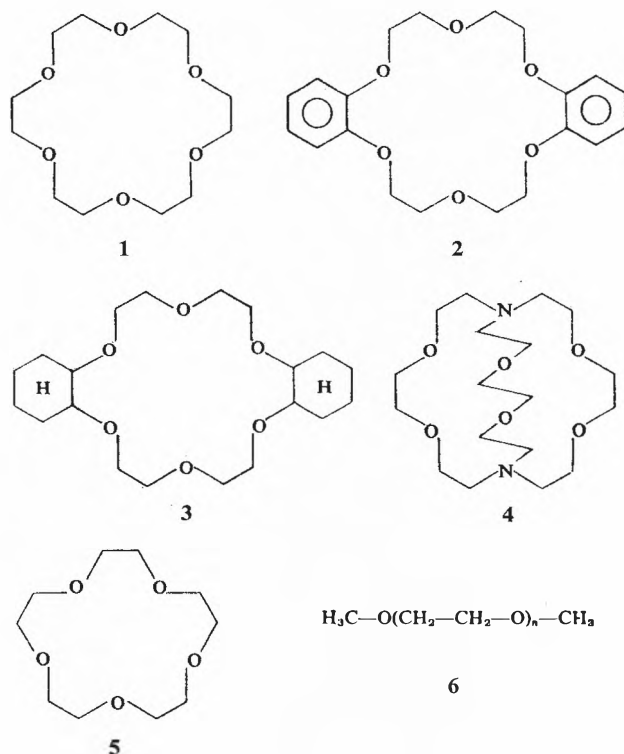
#### 2.1 Katalysatoren

Die Mehrzahl der bisher beschriebenen PTC-Reaktionen erfordert die Übertragung eines Anions in die organische Phase. Das Konzept der Phasentransfer-Katalyse lässt sich aber durchaus weiter fassen, so dass

\* In der Literatur herrscht noch keine vollständige Übereinstimmung zur Begriffswahl, die z. T. auf mechanistische Argumente zurückgeht. Einige Autoren verwenden Begriffe wie «katalytische Zweiphasenreaktionen», «Dreiphasen-Katalyse» und «katalytische Ionenpaar-Extraktion» für Teilbereiche der PTC.

auch die Übertragung von Kationen und Neutralmolekülen in die organische – oder auch aus der organischen in die wässrige – Phase mit eingeschlossen werden kann. Wir werden weiter unten einige Fälle dieser Art kennenlernen, wollen hier aber zunächst die häufigeren Typen betrachten.

Die am meisten verwendeten Katalysatoren sind quartäre Ammoniumsalze. Dazu kommen in geringerer Masse andere Oniumsalze wie Phosphonium-, Sulfonium- und Arsoniumverbindungen. Alternativ können andererseits Alkalimetall-Kationen durch Komplexbildung so «maskiert» werden, dass sie sich wie Oniumsalze verhalten. Besonders beliebt sind die Kronenether 18-Krone-6 (1), Dibenzo-18-Krone-6 (2), Dicyclohexano-18-Krone-6 (3) und das sogenannte Kryptat [2.2.2] (4) als besonders stabile Komplexbildner für Kaliumionen. Zu festeren Komplexen mit Natrium führt 15-Krone-5 (5). Es muss gleich hier betont werden, dass die Mehrzahl der bekannten Methoden unter Kronenether-PTC auch mit Oniumsalzen katalysiert werden kann, die um Grössenordnungen preiswerter sind. Nur in Fällen, wo Oniumsalze unter den Reaktionsbedingungen instabil sind, muss auf 1–5 zurückgegriffen werden.



Weniger wirksam, jedoch wesentlich billiger als Kronenether sind offenkettige Analoga vom Typ 6. Schliesslich ist zu erwähnen, dass Oniumsalze oder Kronenether, die an polymere Träger gebunden sind, als sogenannte «Dreiphasen-Katalysatoren» (Übersicht: [12]) wegen ihrer leichten Abtrennbarkeit nach der Reaktion ein potentiell technisches Interesse haben.

Die meisten dieser Präparate sind jedoch bisher nicht käuflich, und ausserdem ist ihre Stabilität über viele Reaktionscyclen hinweg bisher nur in Ausnahmefällen getestet worden.

## 2.2 Typen von PTC-Reaktionen

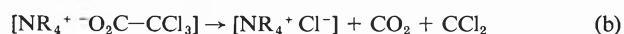
Zweckmässigerweise teilt man die PTC-Reaktionen in solche unter neutralen Bedingungen und solche in Gegenwart starker Basen ein. Dazu kommt neuerdings die Übertragung von Säuren. Ein Blick in Tabelle 1 zeigt, dass ein weites präparatives Gebiet abgesteckt werden kann. Mechanistisch sind die Reaktionen im Neutralen am besten untersucht. Der in der Einleitung angedeutete Mechanismus ist für diese Reaktionen durch eine Vielzahl von Einzeluntersuchungen belegt [3, 4, 10, 11]. Ohne auf Details eingehen zu können, sei hier nur erwähnt, dass in Gegenwart konzentrierter Basen mehrere Mechanismen möglich sind: 1. Lösung eines relativ sauren Substrates in der alkalischen wässrigen Phase, Rückextraktion des Substratanions mit dem Katalysator-Kation. 2. Extraktion von Hydroxid, das als Base im Organischen wirksam wird. Wie wir noch sehen werden, ist (2) nur in untergeordneter Masse möglich. 3. Deprotonierung des Substrats an der Phasengrenze. Es entsteht eine an der Phasengrenze dyna-

Tabelle 1: PTC-Reaktionstypen

Reaktionsart	Reagentien / Verbindungstypen
a) unter neutralen Bedingungen	
Substitutionen $\text{RX} + \text{Y}^- \rightarrow \text{RY}$	Halogenide, $\text{CN}^-$ , $-\text{OCOR}$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{N}_3^-$ , $-\text{SR}$ , $-\text{SCN}$ , $-\text{OCN}$ und viele andere
Reduktionen	komplexe Hydride, Diboranerzeugungen, metallorganische Reduktionsmittel u. a.
Oxidationen	$\text{MnO}_4^-$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , $\text{OCl}^-$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{KO}_2$ , $\text{IO}_4^-$ , Persäuren, $\text{O}_2$ u. a.
weitere Typen	Benzoin-Kondensation, metallorg. Rkk.
b) in Gegenwart starker Basen	
Etherbildung	
N-Alkylierungen	Heterocyclen, $\text{ArNH}-\text{CO}-$ , $\text{ArNH}-\text{NH}-\text{Ar}$ , $\text{ArNH}-\text{N}=\text{CR}_2$ , $\text{RSO}_2\text{NH}-\text{N}=\text{CR}_2$ , $\text{H}_2\text{N}-\text{PO}(\text{OR})_2$ u. a.
C-Alkylierungen	$\text{Ar}-\text{CH}(\text{R})-\text{CN}$ , $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ , $\text{RCO}-\text{CH}_2-\text{COOR}'$ , $\text{RCO}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$ , $\text{ArCO}-\text{CH}_2-\text{SR}'$ , $\text{R}_2\text{CH}-\text{CHO}$ , azide
Alkylierung ambidenter Ionen	
Isomerisierungen	
H/D-Austausch	
Additionen	$\text{C}=\text{C}$ , $\text{C}=\text{O}$ , $\text{C}=\text{N}$
$\beta$ -Eliminierungen	
Hydrolysen	
Erzeugung und Umsetzung von Phosphonium- und Sulfonium-Yliden	
Carbenerzeugungen	$\text{CX}_2$ , $\text{CXY}$ , $\text{CXSr}$ , $\text{C}=\text{CR}_2$ , $\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$
weitere Typen	z. B. Organometall-Rkk., Umlagerungen, Diazogruppenübertragungen
c) in Gegenwart von Säuren	
Hydrolysen u. a.	

misch «verankerte» Schicht von Substratanionen, deren Gegenion in der «falschen» Phase ist. Die Wirkung des Katalysators besteht hier in der Ablösung dieser Anionen von der Grenzschicht.

Eine andersartige Einteilung der PTC erfolgt über die Art der beiden Phasen: flüssig-flüssig oder fest-flüssig. Es wurde schon erwähnt, dass die aus wässriger Phase extrahierten Ionenpaare in einem unpolaren organischen Lösungsmittel wegen ihrer geringen Solvatisierung sehr reaktiv sind. Zudem sind die Reaktivitätsabstufungen ungewohnt: Acetat ist plötzlich ein starkes Nucleophil, Fluorid ist eine starke Base, und selbst Bromid kann mit Cyclohexyliodid Cyclohexen geben. Andererseits kann das Wasser immer noch stören, entweder über die Grenzfläche hinweg oder wegen der Mitextraktion von Hydratwassermolekülen (z. B. 3–4 H<sub>2</sub>O pro Chlorid! [13]). Ein Beispiel aus unserer Praxis ist die Erzeugung von Dichlorcarben aus Natriumtrichloracetat in Chloroform. Aus wässriger Lösung wird ein hydratisiertes Ionenpaar extrahiert, das nach Gleichung (a) in unerwünschter Weise abreagiert. Deshalb muss hier die Fest-Flüssig-Variante (b) angewandt werden [14].



### 2.3 Wahl der Reaktionsbedingungen

Viele erste Versuche zur PTC scheitern, weil die Bedingungen ungünstig gewählt wurden. Hier sollen einige Hinweise zur rationelleren Durchführung gegeben werden.

Die Extraktion eines Ionenpaares [QX] aus Wasser in die organische Phase wird durch die Extraktionskonstante

$$E_{\text{QX}} = \frac{[\text{QX}]_{\text{org}}}{[\text{Q}^+]_{\text{wss}} \cdot [\text{X}^-]_{\text{wss}}}$$

beschrieben, wobei [QX], [Q<sup>+</sup>] und [Y<sup>-</sup>] die Aktivitäten der jeweiligen Spezies in den Phasen sind. Die Extraktion wird begünstigt durch einen Überschuss des Anions X<sup>-</sup> in der wässrigen Phase. Ionenpaarassoziation, die in der organischen Phase bei unpolaren Lösungsmitteln und merklicher Konzentration verbreitet ist, entfernt QX aus dem Gleichgewicht und verbessert damit ebenfalls die Extraktion. Man sollte also mit einem möglichst kleinen Volumen an organischer Phase und mit möglichst konzentrierten wässrigen Lösungen arbeiten.

Durch Veränderung von Kation, Anion und Lösungsmittel lässt sich die Extraktionskonstante in ausserordentlich weiten Grenzen variieren. Natürlich gilt das Extraktionsgesetz im Prinzip nur für verdünnte Lösungen (vgl. dazu die ausführliche Diskussion in den Literatur-Stellen [7, 8]), aber mit Hilfe der bekannten Konstanten einiger Standardverbindungen kann man ein Gefühl dafür bekommen, ob bestimmte Umsetzungen phasentransfer-katalytisch realisierbar sind.

Man muss sich aber noch folgender Grenzbedingungen bewusst sein: Der verwendete Katalysator oder zumindestens das für die Reaktion benötigte Ionenpaar muss in der organischen Phase ausreichend löslich sein. Weiterhin muss die Extrahierbarkeit des benötigten Ionenpaares in einer Konkurrenzsituation mit anderen Ionen partiell gegeben sein (vgl. 2.3.2).

#### 2.3.1 Extraktion von Kationen

Verschiedene Autoren haben die Extraktionsdaten quartärer Ammoniumsalze zahlenmässig erschlossen [15–20, Übersichten 4, 7, 8]. Es zeigte sich, dass die Logarithmen der Extraktionskonstanten innerhalb analoger Reihen (z. B. symmetrischer Tetraalkylammoniumionen) und homologer Reihen (z. B. R-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>) in regelmässiger Weise um etwa 0.54 Einheiten pro C-Atom steigen. Das gilt für mehrere Lösungsmittel und Gegenionen. Nach Brändström ist für die meisten Fälle ein Katalysator-Kation mit etwa 16 C-Atomen (bes. Tetra-n-butylammonium) gut geeignet [7, 8]. Wichtig ist dabei der Hinweis, dass Benzyl- und Phenylgruppen-tragende Ionen viel hydrophiler sind, als der C-Zahl entspricht. Solche Ammoniumionen, insbesondere das vielverwendete TEBA (Benzyltriethylammoniumchlorid) sind als Katalysatoren *nur dann* brauchbar, wenn sehr lipophile Anionen extrahiert werden sollen oder wenn das wässrige Medium konzentrierte Natronlauge ist (Aussalzeffekt). Ferner sollte beachtet werden, dass neben der Extrahierbarkeit auch die Löslichkeit niederer Kationen (wozu auch das Tetrabutylammonium noch zählt) in unpolaren Lösungsmitteln gering ist (vgl. auch 2.3.3).

#### 2.3.2 Extraktion von Anionen

Die Extraktionskonstanten der Tetra-n-butylammoniumsalze einiger Anionen zeigt Tabelle 2. Man erkennt, dass bei den Halogeniden ein starker Anstieg von Chlorid zu Iodid auftritt. Konkurrieren zwei Anionen um eine geringe Katalysatormenge, so gilt:

$$\frac{[\text{QX}]_{\text{org}}}{[\text{QY}]_{\text{org}}} = \frac{E_{\text{QX}} \cdot [\text{X}^-]_{\text{wss}}}{E_{\text{QY}} \cdot [\text{Y}^-]_{\text{wss}}}$$

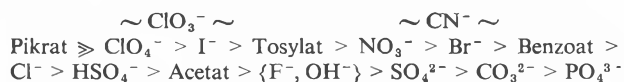
Wenn nun bei einer Reaktion RI + Y<sup>-</sup> → RY + I<sup>-</sup> Iodid frei wird, so wird es von der Grösse der Extraktionskonstanten und Konzentrationen abhängen, ob nicht der Katalysator nach kurzem vollständig in der Form QI vorliegt und damit «vergiftet» ist. In diesem

Tabelle 2: Extraktionskonstanten von Tetrabutylammoniumsalzen (Chloroform/Wasser)

Anion	E <sub>QX</sub>	Lit.	Anion	E <sub>QX</sub>	Lit.
Cl <sup>-</sup>	0.78	[15]	Acetat	7.6 · 10 <sup>-3</sup>	[17]
Br <sup>-</sup>	19.5	[15]	Phenylacetat	1.86	[17]
I <sup>-</sup>	1023	[15]	Benzoat	2.45	[17]
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3020	[15]	3-Hydroxybenzoat	0.03	[17]
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	24.5	[15]	Phenolat	0.93	[17]
			Pikrat	8.1 · 10 <sup>5</sup>	[17]
			Salicylat	263	[17]
			p-Toluolsulfonat	214	[20]
			Naphthalin-2-sulfonat	2818	[20]

Falle käme die Reaktion zum Stillstand. Ganz allgemein ist es also vorzuziehen, wenn Iodid (und in geringerem Masse auch Bromid) nicht das ursprüngliche Gegenion des Katalysators ist, sondern das hydrophilere Chlorid oder Hydrogensulfat (s. u.) anfangs vorliegt.

Die folgende Reihe, die für verschiedene unpolare Lösungsmittel und verschiedene Kationen gültig ist, bezieht noch weitere, qualitative Daten ein:



Für mehrfach geladene Anionen gilt (mit  $\text{NBu}_4^+$  als Gegenion) die Regel, dass diese schlechter als die weniger stark geladenen extrahierbar sind [7,8]:



Dementsprechend ist  $\text{NBu}_4\text{HSO}_4$  eine sehr geeignete Katalysatorsubstanz. Das bei Neutralisation entstehende Sulfat bleibt im wässrigen Medium, stört nicht.

Die Extraktionskonstante von Hydroxid ist etwa  $10^4 \times$  kleiner als die des Chlorids, so dass fast alle Anionen bevorzugt gegenüber  $\text{OH}^-$  extrahiert werden. Eine Ausnahme macht das Sulfat, so dass man nach Alkalisieren einer  $\text{NBu}_4\text{HSO}_4$ -Lösung wirklich  $\text{NBu}_4\text{OH}$  in ein geeignetes Lösungsmittel bringen kann. Ist dieses jedoch ein Chlorkohlenwasserstoff, so wird das  $\text{OH}^-$  schnell verbraucht [21].

Die organischen Anionen der rechten Spalte von Tabelle 2 zeigen die erwarteten Effekte: Lipophile Gruppen erhöhen die Extraktionskonstante. Das gilt entsprechend für die homologen Reihen, die sich z. B. vom Acetat oder Phenolat ableiten.

### 2.3.3 Lösungsmittel

In vielen Fällen wird man eine flüssige Substanz ohne weiteres Lösungsmittel verwenden. Aus Gründen der Reaktionsgeschwindigkeit sollte man bei PTC-Reaktionen auf Alkohole und partiell mit Wasser mischbare Solventien wie etwa Ketone verzichten. Als besonders geeignet für die Extraktion auch relativ hydrophiler Ionenpaare erweisen sich die niederen chlorierten Kohlenwasserstoffe  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCCl}_3$ ,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{ClCH}_2\text{CHCl}_2$  und  $\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$  [7]. Ether, Essigester, Toluol, Chlorbenzol und Petrolether als Lösungsmittel erfordern bei nicht besonders lipophilen Anionen sehr grosse Kationen. Hier finden besonders Tetra-*n*-hexyl- und Tetra-*n*-heptylammoniumsalze sowie das billige Aliquat 336 (technisches Gemisch, im wesentlichen Methyltrioctylammoniumchlorid) Anwendungsmöglichkeiten.

Bei der praktischen Durchführung von PTC-Reaktionen sollte beachtet werden, dass Chloroform mit Natronlauge/ $\text{NR}_4\text{X}$  Dichlorcarben bildet. Das an sich gut geeignete Lösungsmittel Dichlormethan wirkt in Anwesenheit träger Alkylierungsmittel selbst alkylierend, z. B.:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{ArOH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OAr})_2$  [22].

### 2.3.4 Katalysatormenge

Bei den Substitutionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalysatormenge proportional. Üblich sind 0.5–10%. Droht ein lipophiles Anion ( $\text{I}^-!$ ) den Katalysator quantitativ festzulegen, so können molare Mengen desselben verwendet werden. Verfahren zur Rückgewinnung und zum Anionenaustausch des Katalysators stehen zur Verfügung [8]. Auch bei selektiven Umsetzungen sind gelegentlich molare Mengen Katalysator empfehlenswert.

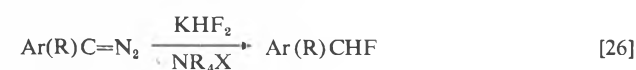
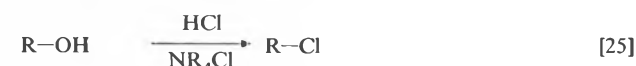
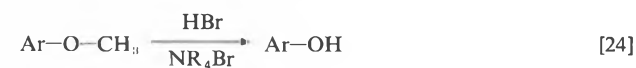
### 2.3.5 Checkliste

Vor Beginn oder beim Versagen einer PTC-Reaktion kann man folgende Fragen abhaken:

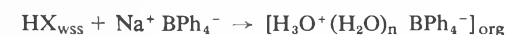
1. Katalysatorsalz im Organischen löslich? wünschenswert
2. Katalysatorsalz aus dem Wässrigen extrahierbar? wünschenswert
3. Wird das benötigte Anion kompetitiv extrahiert? notwendig
4. «Vergiftet» ein freigesetztes Anion den Katalysator? schädlich
5. Kann oder muss man auf Wasser als zweite Phase verzichten?
6. Ist der Katalysator unter den Reaktionsbedingungen stabil?
7. Ist die Reaktion mechanistisch überhaupt möglich?
8. Macht es Schwierigkeiten, den gewählten Katalysator nach der Reaktion zu entfernen?

### 2.4 Extraktion von Kationen und Neutralkmolekülen.

Die Mehrzahl der präparativen PTC-Anwendungen beinhaltet die Extraktion von Anionen. Unter Ausnutzung der skizzierten Prinzipien lassen sich die Verhältnisse auch auf die Extraktion von Kationen und Neutralkmolekülen abwandeln. Bearbeitet wurden bisher im wesentlichen die Löslichmachung von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  in unpolaren Medien. Wir bezeichnen diese Art von Extraktion als Extraktion über Wasserstoffbrücken-Bildung. Es lässt sich zeigen, dass quartäre Ammoniumsalze  $\text{NR}_4\text{X}$  aus wässrigem Medium Säuren  $\text{HY}$  in Form der Ionenpaare  $[\text{NR}_4^+ \text{X}^- \cdots \text{HY}]$  und  $[\text{NR}_4^+ \text{X}^- \cdots (\text{HY})_2]$  extrahieren können [23]. Diese können im organischen Medium Reaktionen eingehen:



Alternativ kann man  $\text{H}_3\text{O}^+$  mit einem sehr lipophilen Anion direkt ins Organische bringen:



Auf diese Weise werden vielleicht Reaktionen in unpolaren Medien möglich [27], vgl. jedoch [59].

Als Beispiel eines hydrophilen Neutralstoffes lässt sich Wasserstoffperoxid mit Salzen  $NR_4^+X^-$  ( $X = \text{Halogen, } R-SO_3^-, HSO_4^-$ ) als  $[NR_4^+ X^- \cdot HOOH]$  extrahieren [23] und zu Oxidationen im Organischen verwenden [28–30]. Es zeigt sich, dass hier nicht  $O_2H^-$  extrahiert wird, ganz im Gegensatz zum Superoxid, das unter PTC-Bedingungen als  $[NR_4^+ O_2^-]$  wirksam wird [53]. Über die Löslichmachung von Diazoniumsalzen siehe weiter unten.

### 3. Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse

Im Folgenden sollen ausgewählte Anwendungen, die – soweit sie nicht Farbstoffe betreffen – mehr oder weniger willkürlich herausgegriffen wurden, etwas näher diskutiert werden.

#### 3.1 Extraktion von Farbstoffen

Mit Hilfe von Farbstoffen lassen sich die Prinzipien der PTC besonders schnell und einleuchtend demonstrieren. Schema 1 zeigt drei Farbstoffanionen, die normalerweise nur wasserlöslich sind. Durch Zusatz eines lipophilen Ammoniumsalzes lassen sich die Färbungen fast vollständig ins organische Medium extrahieren. Beachten Sie bitte, dass das auch für mehrfach geladene Anionen gelingt. Es ist nicht untersucht worden, ob etwa das Naphtholschwarz mit 4 Äquivalenten Katalysator kation extrahiert wird, ob ein Teil des Natriums mitgenommen wird oder ob einige Sulfonatgruppen in der Säureform extrahiert werden. Wie dem auch sei, die Möglichkeit, ursprünglich wasserlösliche Farbstoffe öllöslich (oder z.B. löslich in Polymer-schmelzen) zu machen, hat potentielle Anwendungs-

möglichkeiten. Die Extraktion des viel verwendeten Sensibilisators Rose Bengale in unpolare organische Medien diente dazu, Photooxidationen mit Sauerstoff effizienter zu machen [31].

Eine weitere denkbare Anwendung ist in chemischen Umsetzungen zu sehen, die eventuell im wässrigen Medium Schwierigkeiten machen. Dazu könnten etwa aromatische Substitutionen am Farbstoff oder die Erzeugung neuartiger Reaktivfarbstoffe gehören.

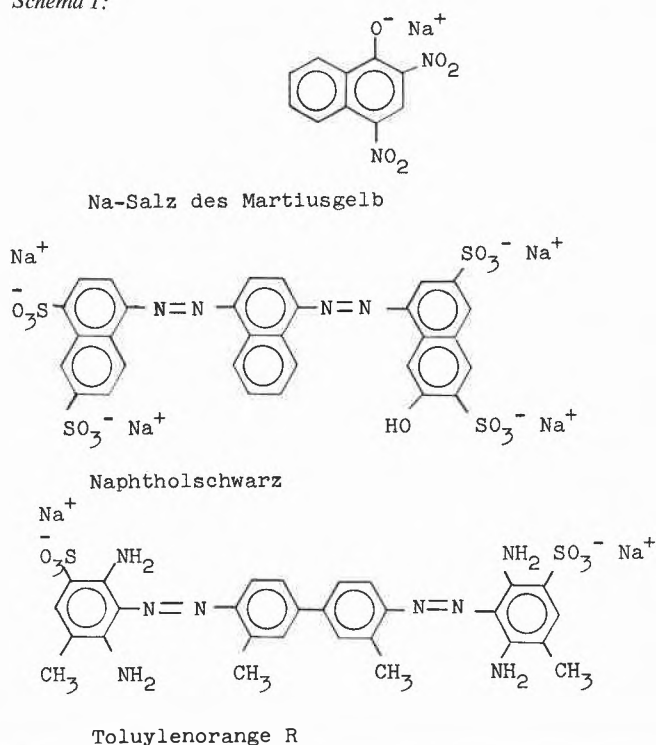
Schema 2:

Zusatz	Zweiphasensystem	
	Wasser	$CH_2Cl_2$
-	farbig	farbig
LiBr	fast farblos	stark gefärbt
N i l b l a u A		
-	farbig	farblos
LiBr	farbig	farbig
KI	farblos	stark gefärbt
E t h y l v i o l e t t		
-	farblos	stark gefärbt
I <sup>-</sup> E t h y l r o t		

Zusätze ändern nichts, aber Ersatz des I<sup>-</sup> durch Cl<sup>-</sup> führt zu teilweiser Wasserlöslichkeit.

Schema 2 zeigt die Extraktionsbeeinflussung von kationischen Farbstoffen. Man erkennt, dass ein zunehmend lipophileres Gegenion die wasserlöslichen Farbstoffe wiederum steigend öllöslich und extrahierbar macht.

Schema 1:



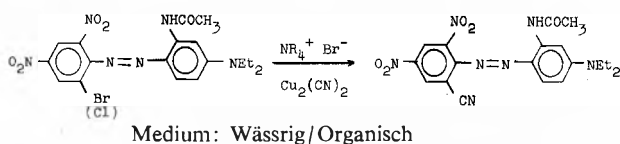
Zusatz	Zweiphasensystem	
	Wasser	Toluol
-	farbig	farblos
Aliquat	fast farblos	stark gefärbt
-	farbig	farblos
Aliquat	farbig	stark gefärbt
-	farbig	ganz schwach gefärbt
Aliquat	weniger intensiv gefärbt	stark gefärbt

In der Lipophilie gelangt man über das Iodid hinaus, indem man beispielsweise Naphthalin- oder Anthracensulfonat als Gegenion wählt. Auch hier sind neben der direkten Anwendung als lipophiler Farbstoff Reaktionen in der organischen Phase zur Veränderung des Moleküls möglich. Die umgekehrte Aufgabenstellung, einen lipophilen Farbstoff dadurch wasserlöslich zu machen, dass etwa das Iodid in das Chlorid verwandelt wird, ist etwas schwieriger zu lösen, da man gegen die natürliche Extraktionsserie (vgl. 2.3.2) anarbeiten muss. Im Laboratorium wird man diese Umwandlung meist an einer Ionenaustauschersäule vornehmen, aber auch eine multiple Gleichgewichtseinstellung mit einer gesättigten NaCl-Lösung im Gegenstromverfahren führt im Prinzip zum Ziel.

### 3.2 Reaktionen an Farbstoffen

Auf diesem Gebiet ist dem Autor bisher nur ein Reaktionstyp bekannt [32], die nucleophile Substitution von Halogen gegen Cyanid im zweiphasigen System, die klassisch nur sehr ineffizient gelang. Mechanistisch wurde die Umsetzung bisher nicht durchleuchtet, aber man darf wohl annehmen, dass der Katalysator das  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  komplexiert und teilweise löst. Es wird auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt; mit Bromid als Fluchtgruppe ist die Reaktion deutlich schneller als mit Chlorid.

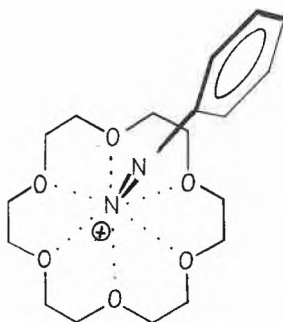
Schema 3:



### 3.3 Komplexbildung, Löslichmachung und Reaktionen von Diazoniumsalzen

Kronenether bilden Komplexe mit Diazoniumsalzen, bei denen die Diazogruppe im Inneren der Höhlung eingeschlossen ist, die Ladung also teilweise delokalisiert ist [33]. Weniger stabile Komplexe werden auch mit Polyethylenglykolethern gebildet [34]. Wegen der Ladungsdelokalisierung spalten die Komplexe sowohl thermisch [35] wie auch photochemisch [36] weniger leicht Stickstoff ab als die freien Salze. Angewendet wurden solche Komplexe bisher zur Löslichmachung

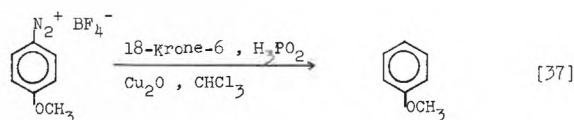
Schema 4:



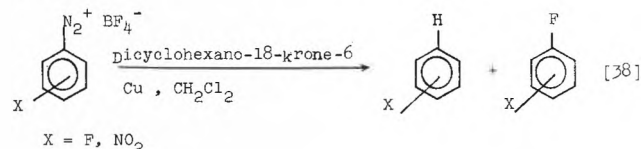
Komplex Diazoniumsalz-Krone

von Diazonium-tetrafluoroboraten. Dadurch konnten Reduktion [37] und *Schiemann*-Reaktionen [38] verbessert werden:

Schema 5:



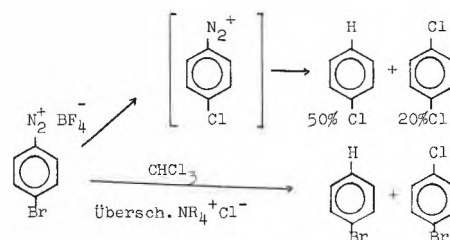
Schema 6:



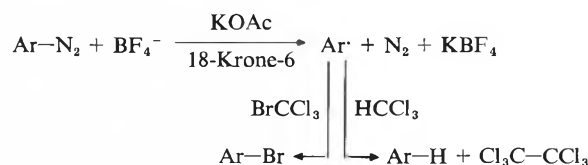
Alternativ genügt manchmal bereits das Vorhandensein eines Phasentransfer-Katalysators  $\text{NR}_4\text{Cl}$ , um das Diazoniumsalz durch Anionenaustausch löslich zu machen [39, 40].

Die Diazoniumgruppe ist ein sehr starker Elektronen-acceptor und kann deshalb einen Aromaten für eine nucleophile Substitution aktivieren. So wurden bei der Umsetzung des p-Bromphenyldiazonium-tetrafluoroborat mit überschüssigem TEBA in Dichlormethan (und anschließender Reduktion mit  $\text{H}_3\text{PO}_2$  und katalytischen Mengen  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) Produkte der Substitution als Hauptprodukte erhalten [39]:

Schema 7:

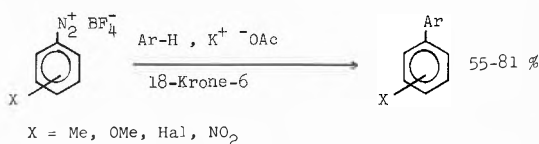


Werden Aryldiazonium-tetrafluoroborate bei  $20^\circ\text{C}$  in geeigneten Lösungsmitteln mit Kaliumacetat und Kronenether gerührt, so bilden sich anscheinend über intermediäre Diazoanhydride Arylradikale, die je nach Lösungsmittel weiterreagieren können [40, 41], z. B.:



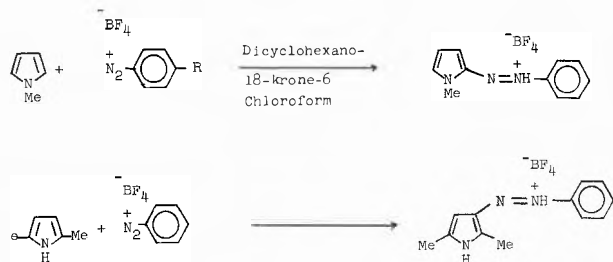
Geeignete Variation führt zu einer guten Synthese für unsymmetrisch substituierte Biaryle [42]:

Schema 8:

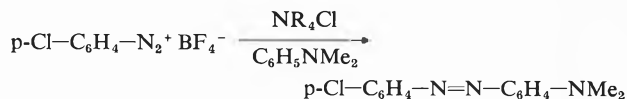


Gelegentlich ist auch die Diazokupplung in Chloroform vorteilhaft, wenn nämlich (wie in den gezeigten Fällen) unter normalen Umständen stark verunreinigte Produkte entstehen, während der PTC-Prozess zu analysenreinen Substanzen führt [43]:

Schema 9:



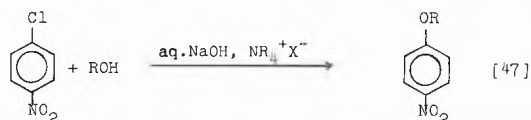
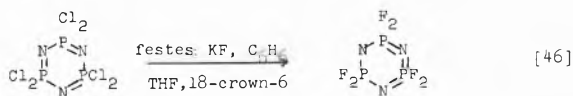
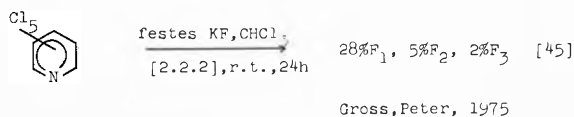
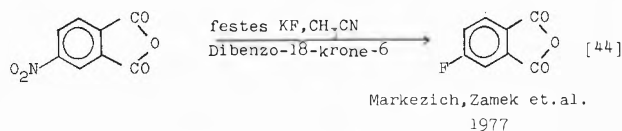
Auch diese Reaktion findet sich in der Literatur [40]:



### 3.4 Nucleophile aromatische Substitution

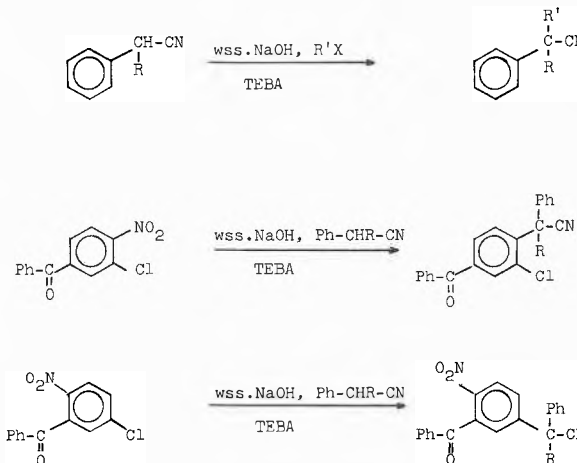
Die folgenden Formelschemata zeigen einige der beschriebenen nucleophilen aromatischen Substitutionen unter PTC. Der Ersatz von Chlorid durch Fluorid am Pyridinring ist schwierig [45], aber die anderen Reaktionen verlaufen in guter Ausbeute.

Schema 10:



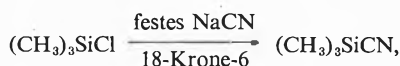
In Gegenwart von konzentrierter Natronlauge und TEBA können Phenylacetonitrile alkyliert werden [48]. Als Alkylierungsmittel können dabei auch acceptor-substituierte Halogenaromaten dienen [50]. Man erkennt, dass bei geeignetem Substitutionsmuster auch eine Nitritgruppe Fluchtgruppe sein kann. Die Ausbeuten sind durchweg sehr gut [49].

Schema 11:



### 3.5 Vermischte weitere Anwendungsbeispiele

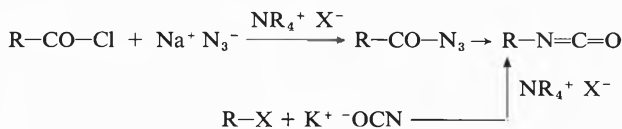
Unter wasserfreien Bedingungen gestattet die PTC die Darstellung anderweitig schwieriger zugänglicher Verbindungen, so z. B. die Gewinnung von Trimethylsilylcyanid [51]



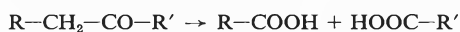
die Verwandlung eines Sulfonylchlorids in das Fluorid [52]



die einfache Darstellung von Acylaziden [53] und Iso-cyanaten [54]

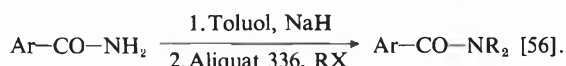


Im Arbeitskreis des Autors wurde entdeckt, dass Kaliumsuperoxid in Gegenwart von Aliquat 336 in Benzol bei Raumtemperatur Ketone zu Carbonsäuren spaltet [55], eine Reaktion, zu der normalerweise viel drastischere Bedingungen notwendig sind.



Ein noch nicht voll ausgeschöpftes Gebiet ist die Phasentransfer-Katalyse in Gegenwart sehr starker Basen. Mit wässriger Natronlauge/Katalysator sind Deprotonierungen bis zu einem  $\text{pK}_a$ -Wert von etwa 21 möglich. Jenseits dieser Grenze kann man beispielsweise

se mit NaH deprotonieren. In billigen unpolaren Lösungsmitteln ist dann aber oft die Folgereaktion sehr langsam, da die salzartige Verbindung ungelöst bleibt. Zusatz eines Phasentransfer-Katalysators kann dann hilfreich sein:

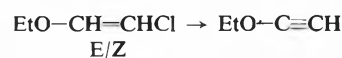


Arbeitet man mit wässriger Natronlauge, so werden Ammoniumsalze in der Wärme oder bei langer Reaktionszeit langsam zerstört; es können *Hofmann*-Eliminierung und folgende Reaktion auftreten:



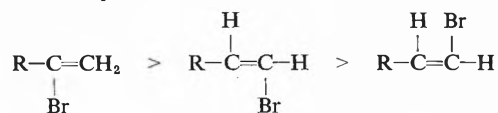
Mit noch stärkeren Basen wie Kalium-*tert.* butylat sind Oniumsalze nicht mehr als Katalysatoren verwendbar; hier kommen nur Kronenether in Frage.

Es zeigte sich, dass Eliminierungen von HX aus Alkylhalogeniden zu Alkenen [57] sowie aus geminalen und vicinalen Dihalogeniden zu Alkinen [58] präparativ günstig auszuführen sind, wenn man in Petrolether mit Kalium-*tert.* butylat/katalytischen Mengen 18-Krone-6 arbeitet. Vorteile dieses Verfahrens sind die milden Reaktionsbedingungen, das Zurücktreten der sonst bei primären Substraten starken Bildung von *tert.* Butylethern und die einfache Aufarbeitung, wenn Petrolether verwendet wird, der vom Siedepunkt des Produktes stark abweicht.



Die bei der Acetylenbildung auftretenden Zwischenprodukte werden in der folgenden Reihe mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten weiter umgewandelt:

Zwischenprodukte:



#### 4. Schlussbetrachtung

Phasentransfer-katalytische Reaktionen haben oftmals deutliche Vorteile gegenüber konventionellen Verfahren:

- Einsparung von teuren wasserfreien oder polaren aprotischen Lösungsmitteln
- Verwendung von preiswerten Alkalihydroxiden als Basen
- Verkürzte Reaktionszeit und/oder niedrigere Reaktionstemperatur.

Gelegentlich kommen weitere Vorteile hinzu:

- Auffinden von Reaktionen, die anders nicht möglich sind
- Verschiebung von Produktverhältnissen, Selektivitäten
- Vereinfachte Aufarbeitung
- Umweltfreundliche Bedingungen

Zweifelsohne wird die PTC in Zukunft zu den Standard-techniken der präparativen Chemie zu zählen sein. Weitere Reaktionstypen werden in PTC-Version herausgestellt werden, klassische Methoden werden verbessert werden. Wenn dieser Überblick zu neuen (und möglichst gleich optimal gewählten!) Experimenten auf diesem Gebiet anregt, so ist sein Zweck erfüllt.

Die in diesem Zusammenhang erwähnten eigenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der T. U. Berlin gefördert. Sie wären nicht möglich gewesen ohne die begeisterte Mitarbeit der in den Zitaten genannten Mitarbeiter.

#### Literatur

- 1 C. M. Starks und D. R. Napier: Ital. Pat. 832,967 (1968); Französ. Pat. 1, 573,164 (1969); C. A. 72 (1970) 115271.
- 2 C. M. Starks: J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 195.
- 3 E. V. Dehmlow: Angew. Chem. 86 (1974) 187; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13 (1974) 170; New Synthetic Methods, Band 1, Verlag Chemie, Weinheim, 1975, S. 1; Chem. Technol. 1975, 210.
- 4 E. V. Dehmlow: Angew. Chem. 89 (1977) 521; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977) 493; New Synthetic Methods, Band 6, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979, S. 205.
- 5 M. Makosza: Naked Anions - Phase Transfer, in: Modern Synthetic Methods 1976, Ed.: R. Scheffold, S. 7, Schweizerischer Chemiker-Verband, Zürich 1976.
- 6 M. Makosza: Uspekhi Khim. 46 (1977) 2174, Engl. Übers. S. 1151.
- 7 A. Brändström: Principles of Phase-Transfer-Catalysis by Quarternary Ammonium Salts, in: Advances Phys. Chem. 15 (1977) 267.
- 8 A. Brändström: Preparative Ion Pair Extraction, An Introduction to Theory and Practice, Apotekar-Societeten/Hässle Läkemedel, Stockholm 1974.
- 9 W. P. Weber und R. W. Gokel: Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.
- 10 C. M. Starks und C. Liotta: Phase Transfer Catalysis, Principles and Techniques, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978.
- 11 E. V. Dehmlow und S. S. Dehmlow: Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim und New York, im Druck 1979.
- 12 S. L. Regen: Angew. Chem. 91 (1979) 464; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18 (1979) 421.
- 13 D. Landini, A. M. Maia, F. Montanari und F. M. Pirisi: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 950.
- 14 E. V. Dehmlow: Tetrahedron Letters 1976, 91; E. V. Dehmlow und T. Remmler: J. Chem. Res. 1977, (S) 72, (M) 766.
- 15 K. Gustavii: Acta Pharm. Suec. 4 (1967) 233.
- 16 K. Gustavii und G. Schill: Acta Pharm. Suec. 3 (1966) 241, 259.
- 17 R. Modin und A. Tilly: Acta Pharm. Suec. 5 (1968) 311.
- 18 R. Modin: Acta Pharm. Suec. 9 (1972) 157.
- 19 B. Czapkiewicz-Tutai und J. Czapkiewicz: Roczn. Chem. 49 (1975) 1353.
- 20 R. Modin und G. Schill: Acta Pharm. Suec. 4 (1967) 301.
- 21 E. V. Dehmlow, M. Slopianka und J. Heider: Tetrahedron Letters 1977, 2361.

- 22 E. V. Dehmlov und J. Schmidt: *Tetrahedron Letters* 1976, 95.  
 23 E. V. Dehmlov und M. Slopianka: *Chem. Ber.* 112 (1979) 2765.  
 24 D. Landini, F. Montanari und F. Rolla: *Synthesis* 1978, 771.  
 25 D. Landini, F. Montanari und F. Rolla: *Synthesis* 1974, 37.  
 26 D. Bethell, K. McDonald und K. S. Rao: *Tetrahedron Letters* 1977, 1447.  
 27 D. W. Armstrong und M. Godat: *J. Amer. Chem. Soc.* 101 (1979) 2489.  
 28 C. M. Starks und D. R. Napier: *Brit. Pat.* 1,324,763 (1973), *Südafr. Pat.* 7,101,495 (1971); *C. A.* 76 (1972) 153191.  
 29 R. Helder, J. C. Hummelen, R. W. P. M. Laane, J. S. Wiering und H. Wynberg: *Tetrahedron Letters* 1976, 1831.  
 30 T.-L. Ho, B. G. B. Gupta und G. A. Olah: *Synthesis* 1977, 676.  
 31 R. M. Boden: *Synthesis* 1975, 783.  
 32 Imp. Chem. Ind. Ltd., Belg. Pat. 854,903 (1977); *C. A.* 89 (1978) 112310.  
 33 E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore und D. J. Cram: *J. Amer. Chem. Soc.* 99 (1977) 2564.  
 34 R. A. Bartsch, P. N. Juri und M. A. Mills: *Tetrahedron Letters* 1979, 2499; R. A. Bartsch und I. W. Yang, *ibid.* 1979, 2503.  
 35 R. A. Bartsch, H. Chen, N. F. Haddock und P. N. Juri: *J. Amer. Chem. Soc.* 98 (1976) 6753.  
 36 R. A. Bartsch, N. F. Haddock und D. W. McCann: *Tetrahedron Letters* 1977, 3779.  
 37 S. H. Korzeniowski, L. Blum und G. W. Gokel: *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1469.  
 38 G. D. Hartman und S. Biffar: *J. Org. Chem.* 42 (1977) 468.  
 39 G. W. Gokel, S. H. Korzeniowski und L. Blum: *Tetrahedron Letters* 1977, 1633.  
 40 S. H. Korzeniowski und G. W. Gokel: *Tetrahedron Letters* 1977, 1637.  
 41 S. H. Korzeniowski und G. W. Gokel: *Tetrahedron Letters* 1977, 3519.  
 42 S. H. Korzeniowski, L. Blum und G. W. Gokel: *Tetrahedron Letters* 1977, 1871.  
 43 A. R. Butler und P. T. Shepherd: *J. Chem. Res.* 1978, (S) 339, (M) 4471.  
 44 R. L. Markezich, O. S. Zamek und F. J. Williams: *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3435.  
 45 M. Gross und F. Peter: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 871.  
 46 E. J. Walsh, E. Derby und J. Smegal: *Inorg. Chim. Acta* 16 (1976) C9.  
 47 P. M. Quan und S. R. Korn: *Dt. Offenl.* 2,634,419 (1977).  
 48 M. Makosza und A. Jonczyk: *Organ. Synth.* 55 (1976) 91.  
 49 M. Makosza und M. Ludwikow: *Rocz. Chem.* 51 (1977) 829.  
 50 M. Makosza: *Tetrahedron Letters* 1969, 673.  
 51 J. W. Zubrick, B. I. Dunbar und H. D. Durst: *Tetrahedron Letters* 1975, 71.  
 52 T. Bianchi und L. A. Cate: *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2031.  
 53 A. Brändström, B. Lamm und I. Palmertz: *A. Chem. Scand. Ser. B*, 28 (1974) 699.  
 54 B. Graham: *US Pat.* 2,866,802 (1958); *C. A.* 53 (1959) 9146; *Asahi Electrochem. Ind., Jap. Kokai* 75,84,529 (1975); *C. A.* 84 (1976) 30650.  
 55 M. Lissel und E. V. Dehmlov: *Tetrahedron Letters* 1978, 3689.  
 56 E. V. Dehmlov: unveröffentlicht.  
 57 E. V. Dehmlov und M. Lissel: *Synthesis* 1979, 372.  
 58 E. V. Dehmlov und M. Lissel: *Liebigs Ann. Chem.*, 1979, im Druck.  
 59 S. Snipes und A. W. Herriott: *J. Amer. Chem. Soc.* 101 (1979) 6441.

## 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 Carotinoid-Glycosylestern\*

Hanspeter Pfander\*\*, Raymond Dumont\*\*\* und Manfred Läderach\*\*\*\*

Institut für organische Chemie, Universität Bern

#### Summary

$\beta$ -D-Galactosyl-8'-apo- $\beta$ -carotene-8'-oate, crocetin-di-( $\beta$ -D-galactosyl)-ester and  $\beta$ -D-maltosyl-8'-apo- $\beta$ -carotene-8'-oate were regio- and stereoselectively synthesised in high yields from the corresponding imidazolides or triazolides and unprotected carbohydrate according to the method described earlier [3, 5].

#### 1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Carotinoid-glycosylester haben wir die Isolierung von vier neuen Glycosylestern von Crocetin aus Safran (*Crocus sativus*

L.) beschrieben [1, 2]. In der Folge wandten wir uns der Synthese dieser Verbindungen zu, wobei als erstes Pigment der Crocetin-di-( $\beta$ -D-glucosyl)-ester dargestellt wurde [3]. Für die Synthese dieses Glucosylesters wurden Crocetin-di-imidazolid resp. Crocetin-di-triazolid mit ungeschützter  $\beta$ -D-Glucose in Pyridin als Lösungsmittel und in Anwesenheit einer Base als Katalysator zur Reaktion gebracht. Dabei zeigte sich, dass unter den gewählten Bedingungen eine regio- und stereoselektive Veresterung am anomeren C(1) der Glucose stattfindet. Der Hauptvorteil dieser selektiven Glucosylierungsreaktion besteht in der Tatsache, dass dabei auf Schutzgruppen am Kohlenhydrat verzichtet werden kann.

Da die Glycosylester eine recht häufig verbreitete Naturstoffklasse [4] darstellen, untersuchen wir zur Zeit die Grenzen und Möglichkeiten der von uns beschrie-

\* Eingegangen am 8. November 1979.

5. Mitteilung über Carotinoid-glycosylester

4. Mitteilung [5].

\*\* Dr. H. Pfander, Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

\*\*\* Teil der geplanten Lizentiatsarbeit

\*\*\*\* Teil der geplanten Dissertation

benen neuen Glycosylierungsmethode. Als erstes konnten wir dabei zeigen, dass die Reaktion allgemein für die Darstellung der Glucosylester von Polyencarbon-säuren geeignet ist. 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure und Vitamin A-säure konnten unter den beschriebenen Bedingungen in guten Ausbeuten regio- und stereoselektiv in die entsprechenden  $\beta$ -D-Glucosylester übergeführt werden [5]. Da dabei die Wasserlöslichkeit des Carotinoïdes resp. der Vitamin A-säure wesentlich erhöht wird, könnte dies für die Lebensmittelchemie oder für die therapeutische Anwendung der Retinoidsäuren von Wichtigkeit sein.

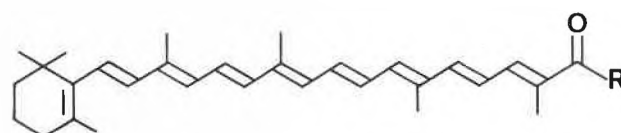
In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob neben der Glucose auch andere Kohlenhydrate für die beschriebene Methode eingesetzt werden können. Da Galactosylester in der Natur vorkommen, wurde als weiteres Monosaccharid die Galactose gewählt. Im Hinblick auf die Synthese des Crocins wurde auch ein Dissaccharid untersucht, wobei wegen der leichten Zugänglichkeit Maltose gewählt wurde.

## 2. Resultate und Diskussion

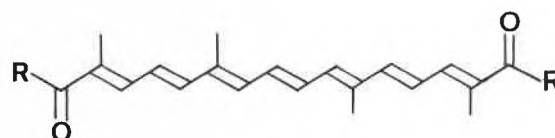
### 2.1. Galactosylester von Crocetin und 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure

8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure- $\beta$ -D-galactosylester (III) konnte durch Umsetzung von  $\beta$ -D-Galactose und 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure-imidazolid (I) resp. 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure-1,2,4-triazolid (II) in Pyridin als Lösungsmittel und Natriumhydrid als Katalysator hergestellt werden. Die analoge Umsetzung der Crocetinazolide (V) resp. (VI) lieferte den Crocetin-di-( $\beta$ -D-galactosyl)-ester (VII). Die spektroskopischen Daten der beiden Galactosylester sind mit den postulierten Strukturen völlig im Einklang. Die UV./VIS.-, IR- und Massenspektren zeigen im Vergleich zu den früher beschriebenen Glucosylestern erwartungsgemäss keine charakteristischen Unterschiede. Im 270-MHz- $^1$ H-NMR-Spektrum beweisen das Dublett bei 5,39 ppm und eine Kopplungskonstante von  $J = 8$  Hz und das Multiplett bei 4,67 ppm, welches dem Hydroxylproton der primären Hydroxylgruppe am C(6) zugeordnet werden kann, die  $\beta$ -D-Verknüpfungen der Galactose über das C(1)-Atom. Das Fehlen eines Signals bei ca. 6,0 ppm [4] beweist die ausschliessliche  $\beta$ -Verknüpfung. Die äquatoriale Lage des H-C(4) in der Galactose widerspiegelt sich in der Verschiebung des Signals nach tieferem Feld im Vergleich zu Glucose (3,7 ppm gegenüber 3,2 ppm). Die axiale Lage des Hydroxylprotons am C(4) bewirkt im Vergleich zur Glucose eine Verschiebung der Signallage nach höherem Feld um ca. 0,5 ppm (4,58 resp. 5,03 ppm), so dass bei der Galactose die Hydroxylgruppe am C(4) oberhalb derjenigen am C(6) erscheint.

Wie bereits bei den entsprechenden Glucosylestern beobachtet, zeigte sich auch bei den dargestellten Galactosylestern, dass die Methode via Triazolide im allgemeinen kürzere Reaktionszeiten und höhere Ausbeuten liefert.



A

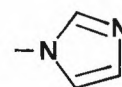


B

R

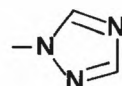
A

B



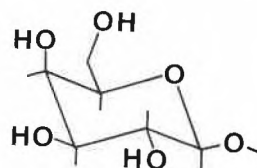
I

V



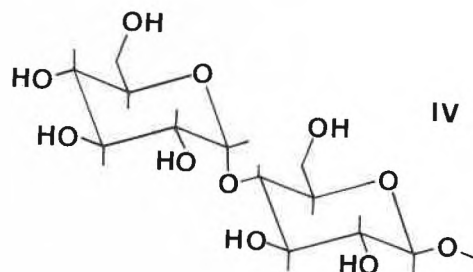
II

VI



III

VII



IV

### 2.2. 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure-maltosylester (IV)

Der  $\beta$ -D-Maltosylester der 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure konnte unter den beschriebenen Bedingungen durch Umsetzung von  $\beta$ -D-Maltose Monohydrat sowohl mit dem Imidazolid (I), als auch mit dem Triazolid (II) in einer Ausbeute von 75% dargestellt werden. Die stereo- und regioselective Veresterung wird durch das 270 MHz- $^1$ H-NMR bewiesen. Die Protonen der beiden

freien primären Hydroxylgruppen der Maltose erscheinen als Triplette bei 4,60 und 4,66 ppm ( $J = 6\text{ Hz}$ ), während das Signal bei 5,52 ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $J = 8\text{ Hz}$  auf die  $\beta$ -D-Verknüpfung der Maltose hinweist. Dass dabei ausschliesslich eine  $\beta$ -Verknüpfung vorliegt wird durch das Fehlen eines Signals um 6,0 ppm [4] bewiesen.

Die vorliegende Arbeit hat ergeben, dass die von uns entwickelte Methode zur stereo- und regioselektiven Veresterung von freien Kohlenhydraten mit Hilfe von Säureazoliden neben Glucose auch für Galactose und, was im Hinblick auf die Erhöhung der Wasserlöslichkeit von besonderer Wichtigkeit erscheint, für Maltose angewendet werden kann. Damit ist die Anwendungsbreite der beschriebenen Methode stark erweitert worden.

### 3. Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitsbedingungen und die technischen Daten der verwendeten Geräte wurden in [3] beschrieben. Crocetin und 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure-äthylester wurden uns freundlicherweise von der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, zur Verfügung gestellt. Die Darstellung der Azolide wurde in [3] und [5] beschrieben. Zur Herstellung von  $\beta$ -D-Galactose und  $\beta$ -D-Maltose-Monohydrat wurde die Vorschrift von [6] modifiziert [siehe auch 7].

#### 3.1. 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure- $\beta$ -D-galactosylester (III)

##### a) Via 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure-imidazolid (I):

221.2 mg (0.46 mMol) 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure-imidazolid, 224.7 mg (1.25 mMol)  $\beta$ -D-Galactose und eine Spatelspitze in Petroläther gewaschene Natriumhydrid-Dispersion wurden mit 30 ml trockenem Pyridin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach ungefähr 2 Stunden hatte sich die schwarze Aufschlammung in eine tiefrote Lösung verwandelt. Nach einer Reaktionszeit von 14 Stunden wurde zwischen Butanol-(1) und Phosphatpuffer pH7 verteilt, die Butanolphase viermal mit Wasser gewaschen und azeotrop mit Wasser eingedampft. Der Rückstand wurde in Äthanol/Aceton gelöst und zwischen Petroläther/Toluol (1:1) und Methanol (90%) verteilt, wobei der 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure- $\beta$ -D-galactosylester in die Methanolphase überging. Nach dem Eindampfen wurde aus Äthanol/Aceton kristallisiert. Ausbeute 178.4 mg (30%).

##### b) Via 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure-1,2,4-triazolid (II):

302.4 mg (0.63 mMol) 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure-1,2,4-triazolid, 500.2 mg (2.78 mMol)  $\beta$ -D-Galactose und eine Spatelspitze in Petroläther gewaschene Natriumhydrid-Dispersion wurden mit 30 ml trockenem Pyridin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach ungefähr einer halben Stunde hatte sich die schwarze Aufschlammung in eine tiefrote Lösung verwandelt. Nach 14 Stunden wurde wie unter a) aufgearbeitet. Ausbeute: 226 mg (60.8%). – Smp.: 160° d. – UV./VIS. (EtOH, log  $\epsilon$ ): 450 (4.99). – IR (KBr): 973 s, 1076 s, 1235 s, 1277 s, 1530 m, 1575 m, 1617 m, 1692 s, 2940 s, 3440 s. –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, DMSO- $d_6$ ): 1.01 (s, 6H,  $\text{H}_3\text{C}(16)$  und  $\text{H}_3\text{C}(17)$ ); 1.41–1.47 (m, 2H,  $\text{H}_2\text{C}(2)$ ); 1.48–1.62 (m, 2H,  $\text{H}_2\text{C}(3)$ ); 1.69 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{C}(18)$ ); 1.85–2.07 (m, 14H,  $\text{H}_2\text{C}(4)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(19)$ ,  $\text{H}_3\text{C}(19')$ ,  $\text{H}_3\text{C}(20)$  und  $\text{H}_3\text{C}(20')$ ); 3.36–3.62 (m, 5H, H-C(2), H-C(3), H-C(5),  $\text{H}_2\text{C}(6)$  des Galactoserests); 3.69 (m, 1H, H-C(4) des Galactoserests); 4.58 (d,  $J = 4.5\text{ Hz}$ , 1H, HO-C(4) des Galactoserests); 4.67 (m,  $J = 5.5\text{ Hz}$ , 1H, HO-C(6) des Galactoserests); 4.91 (d,  $J = 5.5\text{ Hz}$ , 1H, HO-C(3) des Galactoserests); 5.16 (d,  $J = 5\text{ Hz}$ , 1H, HO-C(2) des Galactoserests); 5.39 (d,  $J = 8\text{ Hz}$ , 1H, H-C(1) des Galactoserests); 6.17 (s, 2H, H-C(7) und H-C(8)); 6.24 (d,  $J = 11.5\text{ Hz}$ , 1H, H-C(10)); 6.36 (d,  $J = 11\text{ Hz}$ , 1H, H-C(14)); 6.41 (d,  $J = 15\text{ Hz}$ , 1H, H-C(12)); 6.52 (d,  $J = 11\text{ Hz}$ , 1H, H-C(14'));

6.56–6.87 (m, 5H, H-C(11'), H-C(15'), H-C(15), H-C(12') und H-C(11)); 7.36 (d,  $J = 11.5\text{ Hz}$ , 1H, H-C(10')).

#### 3.2. Crocetin-di-( $\beta$ -D-galactosyl)-ester (VII)

##### a) Via Crocetin-di-imidazolid (V):

302.2 mg (0.71 mMol) Crocetin-di-imidazolid, 493.3 mg (2.74 mMol)  $\beta$ -D-Galactose und eine Spatelspitze in Petroläther gewaschene Natriumhydrid-Dispersion wurden mit 40 ml trockenem Pyridin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach ungefähr 2 Stunden hatte sich die schwarze Aufschlammung in eine rotgefärbte Lösung verwandelt. Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden wurde der Ansatz zwischen Butanol-(1) und Phosphatpuffer pH7 verteilt und die Butanolphase dreimal mit Wasser gewaschen. Die Wasserphase wurde noch zweimal mit Butanol-(1) ausgezogen. Die vereinigten Butanolphasen wurden mit Wasser azeotrop eingedampft. Der Rückstand wurde aus Äthanol (80%) zweimal umkristallisiert. Ausbeute: 224.7 mg (48.8%).

##### b) Via Crocetin-di-(1,2,4-triazolid) (VI):

309.4 mg (0.72 mMol) Crocetin-di-(1,2,4-triazolid), 462.2 mg (2.57 mMol)  $\beta$ -D-Galactose und eine Spatelspitze in Petroläther gewaschene Natriumhydrid-Dispersion wurden mit 40 ml trockenem Pyridin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach ungefähr einer halben Stunde hatte sich die schwarze Aufschlammung in eine tiefrote Lösung verwandelt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wurde der Ansatz wie unter a) aufgearbeitet. Ausbeute: 290.1 mg (61%). – UV./VIS. (EtOH, log  $\epsilon$ ): 433 (5.02), 459 (4.97). – IR (KBr): 969 m, 1081 s, 1235 s, 1274 m, 1582 m, 1617 m, 1688 s, 2925 w, 3444 m. –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, DMSO- $d_6$ ): 1.97 (s, 12H,  $\text{H}_3\text{C}$ - der Polykette); 3.43–3.62 (m, 1OH, H-Atome an C(2), C(3), C(5) und C(6) der beiden Galactosereste); 3.69 (m, 2H, H-C(4) der beiden Galactosereste); 4.57 (d,  $J = 4.5\text{ Hz}$ , 2H, HO-C(4) der beiden Galactosereste); 4.66 (m, 2H, HO-C(6) der beiden Galactosereste); 4.91 (nicht aufgelöstes Doublett, 2H, HO-C(3) der beiden Galactosereste); 5.13 (d,  $J = 5\text{ Hz}$ , 2H, HO-C(2) der beiden Galactosereste); 5.39 (d,  $J = 8\text{ Hz}$ , 2H, H-C(1) der beiden Galactosereste); 6.51–6.87 (m, 8H, olefinische Kettenprotonen); 7.34 (d, 2H, H-C(10) resp. H-C(10')).

#### 3.3. 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure- $\beta$ -D-maltosylester (IV)

##### a) Via 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure-imidazolid (I):

118.9 mg (0.25 mMol) 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure-imidazolid, 122.3 mg (0.34 mMol)  $\beta$ -D-Maltose Monohydrat und eine Spatelspitze in Petroläther gewaschene Natriumhydrid-Dispersion wurden mit 20 ml trockenem Pyridin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach ungefähr 2 Stunden hatte sich die schwarze Aufschlammung in eine tiefrote Lösung verwandelt. Nach 6 Stunden wurde zwischen Butanol-(1) und Phosphatpuffer pH7 verteilt, die Butanolphase viermal mit Wasser gewaschen und azeotrop mit Wasser eingedampft. Der Rückstand wurde in Äthanol/Aceton gelöst und zwischen Petroläther/Toluol (1:1) und Methanol (90%) verteilt, wobei der 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure- $\beta$ -D-maltosylester in die Methanolphase überging. Nach dem Einengen der polaren Phase wurde der Rückstand mit Aceton versetzt. Die nicht gelöste Maltose wurde abzentrifugiert. Kristallisation aus Äthanol/Aceton ergab 141.1 mg (75.7%) 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure- $\beta$ -D-maltosylester.

##### b) Via 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure-1,2,4-triazolid (II):

248.6 mg (0.51 mMol) 8'-Apo- $\beta$ -carotin-8'-säure-1,2,4-triazolid, 203.9 mg (0.57 mMol)  $\beta$ -D-Maltose Monohydrat und eine Spatelspitze in Petroläther gewaschene Natriumhydrid-Dispersion wurden mit 40 ml trockenem Pyridin versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach ungefähr einer halben Stunde hatte sich die schwarze Aufschlammung in eine tiefrote Lösung verwandelt. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden wurde der Ansatz wie unter a) aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 200 mg (51.5%). – Smp.: 169–171° d. – UV./VIS. (EtOH, log  $\epsilon$ ): 449 (5.00). – IR (KBr): 970 s, 1050 s, 1075 s, 1235 m, 1279 w, 1530 w, 1577 w,

1617 m, 1707 s, 2942 m, 3424 m. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 1.01 (s, 6H, H<sub>3</sub>C(16) und H<sub>3</sub>C(17)); 1.41–1.47 (m, 2H, H<sub>2</sub>C(2)); 1.48–1.62 (m, 2H, H<sub>2</sub>C(3)); 1.69 (s, 3H, H<sub>3</sub>C(18)); 1.85–2.07 (m, 14H, H<sub>2</sub>C(4), H<sub>3</sub>C(19), H<sub>3</sub>C(19'), H<sub>2</sub>C(20), H<sub>3</sub>C(20')); 3.23–3.79 (m, 12H, H–C(2) bis H–C(6) und H–C(2') bis H–C(6') des Maltoserests); 4.60 und 4.66 (t, J = 6 Hz, 2H, HO–C(6) und HO–C(6') des Maltoserests); 4.93–5.07 (m, 2H, 2HO des Maltoserests); 5.11 (d, J = 4 Hz, 1H<sub>eq</sub>–C(1') des Maltoserests); 5.49 (d, J = 6 Hz, 1H, 1HO des Maltoserests); 5.52 (d, J = 8 Hz, 1H, H–C(1) des Maltoserests); 5.57 (d, J = 6 Hz, 1H, 1HO des Maltoserests); 5.71 (d, J = 2 Hz, 1H, 1HO des Maltoserests); 6.17 (s, 2H, H–C(7) und H–C(8)); 6.24 (d, J = 11.5 Hz, 1H, H–C(10)); 6.36 (d, J = 11 Hz, 1H, H–C(14)); 6.41 (d, J = 15 Hz, 1H, H–C(12)); 6.52 (d, J = 11 Hz, 1H, H–C(14')); 6.56–6.93 (m, 5H, H–C(11'), H–C(15'), H–C(15), H–C(12) und H–C(11)); 7.41 (d, J = 11.5 Hz, 1H, H–C(10')).

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds und der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG (Basel) für die Unterstützung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt den Herren Drs. *L. Chopard*, *G. Englert* und *W. Vetter*, sowie Herrn *W. Meister* für die Aufnahme von Spektren. Ferner gilt unser Dank Herrn Dr. *U. Vögeli* für die Mithilfe bei der Interpretation der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

#### Literaturverzeichnis

- 1 *H. Pfander* und *F. Wittwer*: Helv. Chim. Acta 58, 1608 (1975).
- 2 *H. Pfander* und *F. Wittwer*: Helv. Chim. Acta 58, 2233 (1975).
- 3 *H. Pfander* und *F. Wittwer*: Helv. Chim. Acta 62, 1944 (1979).
- 4 *M. Läderach*: Dissertation, Bern 1979.
- 5 *H. Pfander*, *M. Läderach* und *F. Wittwer*: Helv. Chim. Acta, im Druck.
- 6 *C. S. Hudson* und *E. Yanovsky*: J. Amer. Chem. Soc. 39, 1013 (1917).
- 7 *R. Dumont*: Lizentiatsarbeit, Bern 1980.

## A Facile Synthesis of 4,4'-Dipyridylacetylene \*

Martin Tanner and Andreas Ludi \*\*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Bern, CH-3000 Bern 9.

#### Abstract

Trans 4,4'-dipyridylethylene is converted to its perbromide by bromination in 63% HBr. Subsequent dehydrobromination produces 4,4'-dipyridylacetylene in high yield. Spectroscopic properties and pK<sub>a</sub>-values are given.

4,4'-Dipyridylethane and -ethylene have been employed extensively as bridging ligands in binuclear metal complexes to investigate the properties induced by metal-metal interaction [1]. Surprisingly, the third member of this series, 4,4'-dipyridylacetylene, has been unknown until very recently. The corresponding 2,2'-isomer has been synthesized using cuprous iodide and

acetylene. The reported yields, however, have been disappointingly low, about 10% [3]. This communication presents a rather simple and efficient synthesis of the title compound. Our procedure uses the following reactions:

#### Experimental

5 g of trans-4,4'-dipyridylethylene (Aldrich) are dissolved in 50 mL of concentrated HBr (63%) at 0°C. 15.4 g Br<sub>2</sub> are added while stirring, producing immediately an orange precipitate. After the addition of all of the bromine the reaction mixture is heated to 120°C and stirred for 1 hr. It is then cooled to 0°C and the perbrominated orange solid I is isolated by filtration. It is transformed to the white dibromide II by treatment with 2 M NaOH. For the final dehydrobromination a suspension of 5 g of II in 20 mL of hot tertiary butanol is given in small portions to a boiling solution of 1.4 g Na in 150 mL of absolute tertiary butanol. This mixture is refluxed for 30 min and then evaporated to about 80 mL. Excess of butanol is destroyed by adding a few mL of H<sub>2</sub>O. After complete evaporation of the solvent under reduced pressure the solid white residue is extracted with ether. The ether solution is again evaporated to dryness. Pure III is obtained by recrystallization of the crude product from petroleum ether. Overall yields of more than 70% are easily obtained.

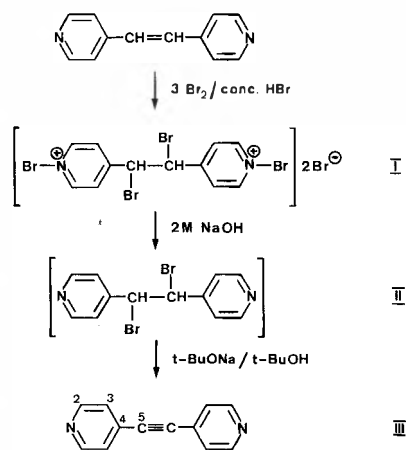
#### Properties of 4,4'-Dipyridylacetylene

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (180.21) Calculated C 79.98, H 4.48, N 15.55%  
 Found C 80.07, H 4.48, N 15.67%  
 Melting point: 114°C (uncorrected)

UV (MeOH, λ<sub>max</sub> (log ε)): 291 (4.34), 283 shoulder, 274 (4.45), 260 shoulder, 227 shoulder.

IR (CCl<sub>4</sub>): 3080 m, 3050 m, 1935 w, 1685 w, 1600 vs, 1548 m, 1536 vw, 1497 w, 1410 s, 1216 m, 1065 w, 989 m, 860 s, 822 s, 546 w, 530 s.

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>, δ in ppm): 8.6(2H<sub>2</sub>), 7.3(2H<sub>2</sub>)  
 J = 6.0 Hz, J' = 1.5 Hz



a palladium complex as catalysts [2]. This procedure has been modified slightly to prepare 4,4'-dipyridyl-

\* Received November 26, 1979.

\*\* Address for correspondence: Prof. A. Ludi, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9.

$^{13}\text{C-NMR}$  (25 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 149.81 (98%)  $\text{C}_2$ , 130.06 (9%)  $\text{C}_4$ , 125.40 (100%)  $\text{C}_3$ , 90.51 (3%)  $\text{C}_5$

MS (70 eV, 20°C, m/e (rel. intensity): 181(13),  $\text{M}^+$  180(100), 179(23), 154(4), 153(8), 152(8), 140(6), 127(6), 126(8), 100(4), 90(4)

$pK_{a1} = 3.51(5)$ ,  $pK_{a2} = 4.67(5)$  (1 M  $\text{KNO}_3$ ; 25°C)

We thank Dr. *H. Wagner*, Ciba-Geigy AG, Basel, for the micro-analysis. This work is part of project No. 2.872-0.77 of the Swiss National Science Foundation.

## References

- 1 *R.W. Callahan, G.M. Brown, and T.J. Meyer*: Inorg. Chem. 14 (1975) 1443;  
*F. Felix and A. Ludi*: Inorg. Chem. 17 (1978) 1782.
- 2 *K. Sonogashira, Y. Tohda and N. Hagihara*: Tetrahedron Lett. 50 (1976) 4467.
- 3 *U.T. Müller-Westerhoff*: personal communication;  
*J.E. Sutton*: Ph.D. Thesis, Stanford University, 1979.

# Vortragsreferate

## Société Vaudoise des Sciences Naturelles

14. November 1979

Prof. Dr. *Albert Renken*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne

### Amélioration de réacteurs chimiques par des procédés non-stationnaires

Le comportement des réacteurs chimiques en continu peut être fortement influencé par des perturbations imposées, telles que la concentration initiale des réactifs, la vitesse d'écoulement dans le réacteur, ou la température. Contrairement aux oscillations autonomes qui peuvent se produire dans les systèmes instables, les changements des paramètres imposés des procédés non-stationnaires sont bien contrôlés. Pour travailler avec des réacteurs en continu d'une façon non-stationnaire, on peut changer régulièrement un ou plusieurs paramètres à l'entrée du système. La conséquence d'une telle technique est souvent une stabilité augmentée du réacteur, et un changement de la distribution des produits, donc de la sélectivité et du rendement. L'application des procédés non-stationnaires est surtout favorable dans les cas où:

- la sélectivité et/ou le rendement d'un produit obtenu n'est pas possible en utilisant des procédés stationnaires dans le même cadre de conditions réactionnelles,
- la productivité pour le même produit est plus élevée en utilisant les procédés non-stationnaires.

#### Les réacteurs non-isothermes

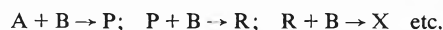
L'avantage des procédés non-stationnaires est démontré dans les deux cas des réactions hétérogènes suivants:

- Le premier est l'oxydation catalytique des hydrocarbures en utilisant comme catalyseur une grille de platine [1]. On observe un domaine hystérique de la température du catalyseur en fonction de la température du gaz à l'entrée à l'état stationnaire. Le domaine voulu dans cette hystérèse où les produits intermédiaires sont partiellement oxydés ne peut être obtenu avec les procédés stationnaires courants sans qu'il n'y ait en même temps la combustion dégageant de la chaleur. Ce problème est évité en changeant la concentration du réactif à l'entrée du réacteur; on arrive à travailler dans le domaine hystérique non accessible avec la technique de réaction conventionnelle.
- Le même effet peut être observé dans les réacteurs à lit fixe. L'oxydation du monoxyde de carbone [2] et l'oxydation d'éthylène [3] sont des exemples typiques. Pour ce dernier processus, une sélectivité maximale est exigée pour mieux utiliser la matière première et pour diminuer la chaleur dégageée par l'oxydation totale qui limite la capacité des installations. Les études expérimentales et théoriques [4] ont montré que la sélectivité pour l'oxyde d'éthylène peut être augmentée

d'environ 20% par rapport aux techniques conventionnelles, en utilisant des méthodes non-stationnaires. De plus, la surtempérature (hot-spot) dans le réacteur est évitée.

#### Les réacteurs isothermes

L'utilisation des procédés non-stationnaires dans des réacteurs isothermes n'est avantageuse que pour les réactions complexes. Un exemple étudié expérimentalement et théoriquement est celui des réactions parallèles consécutives dont le schéma est donné comme suit:



Le résultat de ces recherches est une amélioration considérable du rendement et de la sélectivité des produits intermédiaires [5, 6, 7].

Les résultats obtenus pour ces types de réaction nous ont encouragés à étudier un système plus complexe qui consiste également en réactions parallèles consécutives. Il s'agit de la polymérisation radicalaire de styrène [8, 9]. Les expériences ont été effectuées en utilisant un réacteur parfaitement agité en continu. Les paramètres changés périodiquement étaient les concentrations du monomère et de l'initiateur à l'entrée du réacteur. Les conséquences de ces fluctuations imposées sont la conversion et la distribution des masses moléculaires mesurées par chromatographie sur gel. Les résultats les plus importants observés sont une diminution de la dispersion des masses moléculaires des produits, et une augmentation de la performance de l'installation.

Les possibilités d'utilisation des procédés non-stationnaires sont résumées comme suit:

- réduction des hystérèses de réacteurs instables
- altération de la sélectivité et de la performance d'un réacteur chimique
- modification des produits polymères
- paramètre d'optimisation supplémentaire des réacteurs.

#### Références

- 1 *Wandrey C. et A. Renken*: Chem. Engng. Sci. 32 (1977) 448.
- 2 *Casanova R., A. Baiker et W. Richarz*: Chem.-Ing.-Tech. 51 (1979) 978.
- 3 *Renken A., M. Müller et C. Wandrey*: Proc. 4th International/6th European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Heidelberg 1976.
- 4 *Constien D.*: Dissertation, Universität Hannover 1979.
- 5 *Renken A.*: Chem. Engng. Sci. 27 (1972) 1925.
- 6 *Renken A.*: Chem.-Ing.-Tech. 46 (1974) 113.
- 7 *Al-Taie, A. S. et L. S. Kershenbaum*: ASC Symposium Series 65 Chemical Reaction Engineering - Houston 1978.
- 8 *Crone G. et A. Renken*: Chem.-Ing.-Tech. 51 (1979) 42.
- 9 *Crone G. et A. Renken*: Ger.-Chem. Engng., à paraître.

Autoréfééré

# Geschichte der Chemie

## Histoire de la chimie à Genève\*

par Emile Cherbuliez\*\*

### Abstract

Chemistry—of which the economic and social importance in Switzerland is shortly evoked—really begins in Geneva in 1774 with the appointment of *Tingry*, an apothecary, as “demonstrator” of chemistry and natural history. The development of teaching and research in chemistry in and outside of the Academy and, since the late seventies of the 19th century, of the University is described. Since the end of the 19th century chemical industry has accomplished an extraordinary development in the field of synthetic components of aromas and perfumes.

La place accordée à la chimie au sein de toutes les sciences et les arts représentés à l'Université de Genève me semble aisément justifiable si l'on songe à l'importance économique et sociale de la chimie pour notre petit pays, la Suisse. Voici quelques chiffres qui la mettent en évidence.

En 1978, 61 502 personnes (9 % du personnel industriel) ont travaillé dans 358 exploitations. Pour ne citer que des données se rapportant au commerce extérieur, la production de cet ensemble industriel s'est traduite pour cette même année par 8,4 milliards de francs à l'exportation (environ 80 % de sa production et 20 % des exportations totales du pays) contre 4,3 milliards d'importations, ce qui laisse un solde actif de 4,1 milliards. Parmi les activités industrielles, l'industrie chimique est la branche au solde actif le plus important. Vu l'absence presque complète de matières premières indigènes, ce résultat implique une production caractérisée par une valeur ajoutée particulièrement élevée: si la valeur des produits importés (y compris les produits finis) a été de fr. 1,65/kg, celle des produits exportés a atteint fr. 12,22/kg! Ce résultat est dû à un effort constant de recherche et de développement, qui se traduit par le fait qu'en 1978, l'industrie chimique a consacré à ces activités environ 2 milliards de fr. et à peu près le quart de son personnel. A cela s'ajoutent encore les recherches poursuivies dans les hautes écoles, recherches qu'il serait difficile de chiffrer.

L'histoire de la chimie commence à Genève pratiquement dans le dernier quart du 18<sup>e</sup> siècle. En effet, auparavant la chimie ne s'est trouvée représentée ici que par des activités de caractère artisanal (p.ex. dorure à l'amalgame, préparation en pharmacie de médicaments), totalement empiriques. La première mention officielle de la chimie remonte à 1774, lors de la création, à l'Académie de Genève, d'un poste de «démonstrateur de chimie et d'histoire naturelle», création sur laquelle nous reviendrons.

Examinons rapidement l'état des connaissances chimiques à cette époque ainsi que quelques particularités caractérisant l'enseignement et la recherche au sein de l'Académie.

Si la notion d'éléments composés chacun d'atomes identiques était assez généralement acceptée, l'identité et la stabilité des divers éléments devait encore être prouvée de manière définitive et on n'avait aucune notion quant à leur nombre définitif; la transmutation, notamment des métaux, hantait encore certains esprits attachés aux idées des alchimistes. Quant aux composés, la notion de leur formation par la combinaison d'éléments donnés pour un corps déterminé était également acceptée, mais le

problème de la constance des proportions des éléments constitutifs d'un composé donné était encore en discussion; en d'autres termes, la notion de corps pur, toujours identique à lui-même quelque fût son mode d'obtention, n'était pas encore définitivement acquise. Le chimiste français *Berthollet* (1748–1822) p. ex. affirma toujours que la composition d'un corps donné – ainsi que ses propriétés pouvaient varier entre certaines limites. Notons en passant que cette conception particulière s'est vérifiée aujourd'hui pour certains composés intermétalliques, classés dans le groupe des berthollides, nommé ainsi en l'honneur de Berthollet. Une notion théorique importante était celle du «phlogistique» (*Stahl*, 1697), cette matière impondérable qui se dégageait lors d'une combustion ou lors de la transformation d'un métal en une «chaux» (oxydations en termes actuels) et dont l'apport p. ex. à une chaux (réduction en termes actuels) retransformait celle-ci en métal. Cette théorie domina toute la chimie du 18<sup>e</sup> siècle jusqu'à l'avènement de *Lavoisier* (1743–1794) dont les expériences et interprétations géniales, appuyées sur l'emploi de la balance, mirent fin à cette théorie. C'est l'occasion de quelques remarques sur l'utilité des théories et sur les limitations de l'esprit humain.

Une théorie a surtout une valeur heuristique (celle du phlogistique a permis de réaliser des progrès considérables en chimie), mais ce qui est intéressant avant tout, ce sont les expériences ou observations négatives, celles qui «falsifient» une théorie, c'est-à-dire qui en montrent la fausseté. Quant aux limitations de l'esprit humain, elles résident surtout dans la difficulté qu'il a de sortir de l'ornière, des idées traditionnelles même si elles heurtent le bon sens. Dans le cas particulier de la transformation d'un métal en une chaux, le savant italien *Biringuccio* avait publié vers 1560 ses observations concernant l'augmentation de poids que subissait le plomb lorsqu'il était transformé en minium par chauffage à l'air: il indiquait que cette augmentation était de 10% (le montant exact est de 10,3%), ce qui était en contradiction flagrante avec la théorie de *Stahl*. Mais cela ne gênait personne pendant près d'un siècle jusqu'à l'intervention de génie – le génie consiste précisément en la faculté de sortir de l'ornière – de *Lavoisier*. Il y a des exemples plus récents de ce manque de bon sens: en 1785, *Cavendish* constata que lors de la combinaison de l'azote avec l'oxygène sous l'influence de l'étincelle électrique, il reste un résidu inactif d'«azote» de 1/120 – et ce n'est qu'en 1894 que Ramsay constata que ce résidu n'était pas de l'azote mais un mélange de gaz dits rares!

Par ailleurs, la notion de gaz ainsi que l'existence d'un certain nombre d'individus chimiques gazeux était acquise. On connaissait de nombreuses transformations chimiques: dissolution de métaux dans des acides; doubles décompositions entre sels; précipitations; préparation de certains éléments à partir de composés, notamment en métallurgie; début d'analyse chimique; etc. Mais tout cela se rapportait pratiquement seulement à la chimie minérale. La notion de chimie organique n'existait pas, et on ne possédait guère de notions sur les relations entre phénomènes de la vie et phénomènes chimiques.

C'est dans ce cadre général que devaient œuvrer les chercheurs. Les grands problèmes à résoudre concernaient d'abord l'approfondissement de la notion d'atome par la détermination des poids atomiques, de la notion de composés purs et de leur constitution; la chimie des composés du carbone, surtout celle si riche des corps individuels à enchaînement de plusieurs atomes de carbone et si intéressante à cause de sa relation avec la composition des êtres vivants restait à créer, de même que l'inter-

\* D'après une conférence présentée le 5 octobre 1979 à l'occasion de la célébration du centenaire de l'Ecole de Chimie de l'Université de Genève. Voyez aussi la brochure «Centenaire de l'Ecole de Chimie (1879–1979)» éditée par la Section de Chimie de l'Université de Genève en 1979.

\*\* Professeur E. Cherbuliez, Fossard 48, CH-1231 Conches.

prétation du côté chimique des phénomènes vitaux, dont on ignorait pratiquement tout.

#### La chimie à Genève dans la période de la fin du 18<sup>e</sup> siècle jusqu'à l'inauguration de l'Ecole de Chimie (1879)

A l'époque dont il est question, l'enseignement et la recherche présentaient des particularités qui les distinguaient nettement de la situation actuelle. Les professeurs à l'Académie de Genève possédaient souvent un savoir encyclopédique ce qui se traduisait par la variété des chaires qu'ils occupaient. C'est ainsi que certains savants ont passé, dans les sciences exactes, des mathématiques à la chimie puis aux sciences de la terre; on en voit même qui ont passé des lettres à la chimie pour revenir finalement aux lettres et à l'archéologie. Quant aux recherches dans les sciences expérimentales, elles s'effectuaient fréquemment dans des laboratoires (appelés souvent «cabinets» de physique, etc.) que les professeurs avaient installés chez eux et dont ils assumaient les frais. Cette générosité vis-à-vis de l'Etat se manifestait aussi par le nombre élevé de chaires dites honoraires; si ces professeurs honoraires, c'est-à-dire qui ne touchaient aucun traitement de l'Etat, n'étaient pas rémunérés par des groupements privés tels que la Société Economique ou la Société des Arts, ils occupaient leur poste tout simplement à titre bénévole!



Fig. 1: Pierre François Tingry (1743–1821)

La première personnalité scientifique que nous rencontrons dans le domaine de la chimie est *Pierre François Tingry* (Fig. 1 qui montre Tingry dans son laboratoire avec sa femme). Né en 1743 à Soissons, Tingry, devenu pharmacien, s'établit à Genève en 1770 et y acquit la bourgeoisie en 1773. En 1774 la Société Economique créa à l'Académie trois postes d'enseignement rétribués par elle et occupés par des «démonstrateurs» chargés de donner des cours publics et gratuits. L'un de ces postes, celui de chimie des métaux, fut attribué à Tingry. En 1802, il fut nommé professeur honoraire de chimie appliquée aux arts («arts» signifiait à l'époque métiers artisanaux), mais chargé alors d'une suppléance de l'illustre zoologiste et paléontologiste *Cuvier* au

Collège de France à Paris, il accepta le titre mais ne revint que quelques années plus tard à Genève (où il mourut en 1822). Dans ses fonctions à l'Académie il fut remplacé alors par *Henri Boissier* dont nous parlerons plus loin. Tingry est un homme remarquable à la fois par la largeur de ses vues et par sa générosité. Tout en travaillant à Genève comme pharmacien, il s'intéressa à de nombreux problèmes de chimie pure et appliquée dont certains ont un caractère étonnant de modernité. Nous ne citerons que deux de ses travaux, un mémoire sur «La construction d'un fourneau propre à préserver les doreurs des vapeurs mercurielles» (mémoire qui reçut un prix de la Société des Arts et qui marque un souci – alors exceptionnel – d'hygiène et de salubrité industrielles), et un mémoire intitulé «Etudes pour l'analyse de la nature des remèdes antiscorbutiques de la famille des crucifères» (primé par l'Académie Royale de Médecine de Paris qui avait proposé le sujet), où Tingry est en somme un précurseur dans les recherches sur ce qu'on appelle maintenant les vitamines. Si le désintéressement matériel de Tingry s'est traduit par le fait qu'il exécuta ses recherches sans l'appui financier de l'Etat, sa générosité et sa largeur de vue ressortent encore de son testament daté du «26 mars 1798 an 7 de l'égalité genevoise», rédigé donc en pleine tourmente politique: après la révolution genevoise de 1793 vint l'annexion de la petite république par la France en 1798, qui dura jusqu'au 31 décembre 1814. Si l'Académie a pu continuer son activité à peu près inchangée, c'est en bonne partie grâce au fait que la Société Economique assumait la majeure partie de ses charges financières. Dans le testament mentionné, Tingry (qui n'avait pas d'enfants) légua à l'Etat une belle propriété qu'il possédait dans la campagne genevoise. Après la mort de sa femme qui en aurait l'usufruit (elle décéda en 1831), les revenus de ce *Fonds Tingry* étaient destinés à l'enseignement de la chimie (aujourd'hui encore, un des laboratoires de chimie de l'Université bénéficie de ce revenu dans le cadre des crédits de laboratoire). Le testateur prévoyait une chaire de chimie expérimentale dont le titulaire pourrait habiter la maison sise dans la propriété tout en recevant le solde des revenus. Mais Tingry ne se contenta pas de ce geste généreux; dans un des codicilles de son testament, il précisa l'activité du professeur de chimie expérimentale en établissant un plan d'études de chimie de quatre ans, comme suit:

- 1<sup>ère</sup> année: cours d'histoire naturelle relative à la minéralogie, la métallurgie, la géologie, l'ornithologie, etc.;
- 2<sup>e</sup> année: cours de chimie expérimentale du règne minéral y compris l'analyse;
- 3<sup>e</sup> année: cours de chimie expérimentale sur les objets qui constituent les règnes végétal et animal;
- 4<sup>e</sup> année: cours de chimie expérimentale appliqué aux arts cultivés à Genève ou que l'on pourrait y introduire.

Chacun de ces cours devra compter 50 leçons au minimum.

Pour terminer, Tingry a la sagesse de préciser que l'exécution de ces dispositions est subordonnée aux résolutions du Sénat académique! Bien des créateurs de fonds, de bourses ou de prix auraient été bien inspirés si, par une disposition semblable, ils avaient facilité voire rendue possible l'adaptation de leurs donations aux conditions changées par suite du développement de la science. – N'est-ce pas intéressant de trouver, il y a plus d'un siècle et demi – à une époque où des travaux de laboratoire exécutés par les étudiants n'existaient nulle part – l'importance attribuée à l'expérimentation dans les cours ainsi qu'un programme d'études faisant penser – mutatis mutandis – au programme actuel pour l'obtention du diplôme d'ingénieur-chimiste? Tingry étant absent de Genève en 1802 on nomma professeur honoraire de chimie appliquée aux arts *Henri Boissier* (1762–1845; fig. 2) qui a rempli ces fonctions jusqu'en 1819. La carrière académique de Boissier est un exemple des intérêts encyclopédiques de certains savants de l'époque: à côté du poste de recteur de l'Académie qu'il occupa pendant de longues années, il fut successivement (et toujours à titre honoraire) professeur de belles-lettres (1784–1802), de chimie (1802–1819) puis de

littérature générale et d'archéologie (1819–1839). Il a peu publié en chimie, ce qui n'est pas très étonnant.

Les hommes ne changent guère au cours des millénaires et il n'est donc pas surprenant de trouver des jalousies et des espoirs déçus aussi à l'Académie de Genève en ce début du 19<sup>e</sup> siècle. Boissier avait un concurrent pour la chaire de chimie appliquée en la personne de *Nicolas-Théodore de Saussure* (1767–1845; fig. 3). Fils de l'illustre physicien, géologue et météorologue *H.-B. de Saussure*, il s'intéressa beaucoup à la chimie tout en ayant reçu une formation approfondie, sous l'égide de son père, dans les sciences de la terre. En même temps que Boissier, il fut nommé professeur honoraire de minéralogie et de géologie, et non de chimie! Déçu et furieux, il déclara avoir besoin, pour commencer, d'un congé de 18 mois pour achever ses travaux de chimie et de physiologie végétales! Effectivement il publia en 1804 ses «Recherches chimiques sur les végétaux». C'est de nouveau un travail étonnement moderne exécuté dans un laboratoire privé sans aucun concours officiel. L'auteur utilise des dosages de gaz par absorption spécifique ( $\text{CO}_2$  par de l'alcali;  $\text{O}_2$  par le phosphore blanc), il dose le carbone assimilé, il étudie le rôle des constituants de la terre dans laquelle poussent les plantes, etc. Nous ne résumerons que quelques-unes de ses conclusions. Les plantes puisent du carbone dans la petite quantité de gaz carbonique présent dans l'atmosphère, mais ceci ne se produit que dans les parties vertes. Entre le jour et la nuit il y a alternativement inspiration d'oxygène et expiration de gaz carbonique (de nuit) et l'inverse de jour, toujours exclusivement dans les parties vertes. Les plantes n'absorbent ni azote ni hydrogène élémentaires, etc. Bref, N.-Th. de Saussure peut être considéré comme le créateur de la chimie agricole et de la physiologie végétale. – Un peu plus d'un siècle plus tard, *Willstätter* – qui cite ses travaux – a eu recours en partie aux méthodes expérimentales de Saussure dans ses recherches remarquables sur l'assimilation de l'anhydride carbonique.

Le successeur de Boissier, *Gaspard de la Rive* (1770–1834) a été le premier à occuper une chaire de *chimie générale*, de 1819 à 1834, après avoir été professeur de chimie pharmaceutique (1802–1819). De la Rive, qui de fait était plus physicien que chimiste, a été un ardent défenseur de la théorie atomique et son cours de chimie était accompagné d'un nombre particulièrement élevé d'expériences. Il a effectué ses recherches expérimentales chez lui, à Presinge, où il avait installé un laboratoire fort bien équipé et où il accueillait des savants étrangers réputés comme par exemple Sir *Humphry Davy*, mort à Genève en 1829. En souvenir de l'excellent accueil que son mari avait reçu à Genève dans les milieux de l'Académie, sa veuve constitua le *Prix Davy*, le plus ancien des 12 prix et bourses qui sont offerts aux étudiants et anciens étudiants de chimie de l'Université de Genève.

Depuis le temps de G. de la Rive, il y avait plusieurs chaires de chimie (générale, pharmaceutique, médicale, toxicologique). Les successeurs dans la chaire de chimie générale jusqu'à la transformation de l'Académie en Université et la création de l'École de Chimie furent Benjamin de la Planche et Jean-Charles Galissard de Marignac.

*Benjamin de la Planche* (1800–1841) fut successivement professeur de mathématiques élémentaires, puis de chimie et finalement de minéralogie, géologie et géographie physique; il a été professeur de chimie seulement de 1832 à 1835. Il a laissé surtout le souvenir d'un excellent enseignant; ses cours de chimie furent particulièrement appréciés et vantés et attirèrent plus de 100 auditeurs – ce qui est énorme pour l'époque!

*Jean-Charles Galissard de Marignac* (1817–1894; fig. 4) a occupé la chaire de chimie générale de 1841 à 1878, à laquelle s'est ajoutée en 1845 la minéralogie. Après quelques travaux de chimie organique, Marignac ne s'est occupé que de chimie minérale. Dans ce domaine il s'est distingué avant tout par des déterminations de poids atomiques qui ont portés sur 28 éléments, soit plus du tiers des éléments connus de son temps et dont il a augmenté le nombre par la découverte de deux terres rares, le gadolinium et l'ytterbium.



Fig. 2: Henri Boissier (1762–1845)



Fig. 3: Nicolas-Théodore de Saussure (1770–1834)



Fig. 4: Jean-Charles Galissard de Marignac (1817-1894)

Marignac ayant complètement cessé de s'occuper de chimie organique, *Emile Ador* (1845-1920) assumait l'enseignement de chimie organique à titre de professeur suppléant de 1873 à 1878. C'est avec Marignac et Ador que se termine la chimie à l'Académie. Celle-ci allait être transformée en Université avec la création d'une faculté de médecine et, au sein de la faculté des sciences, d'un enseignement et de possibilités de travail expérimental tout-à-fait modernes pour l'époque; l'Ecole de Chimie fut inaugurée en octobre 1879. Dans sa très grande modestie, Marignac se retira en 1878; Ador, soucieux de laisser la place à un représentant de ce qui était alors la chimie de l'avenir, soit la chimie organique synthétique, n'accepta pas la succession de Marignac et se retira également en 1878.

#### La chimie à Genève depuis 1879

Une précision d'abord: dans ce qui suit il ne sera fait mention que de personnalités disparues; les vivants, leurs mérites ne seront appréciés avec justesse qu'après leur mort (et encore!). Sur la proposition d'Ador, *Carl Graebe* (1841-1927), un savant allemand, fut nommé en 1878 professeur de chimie inorganique et organique, poste qu'il occupa jusqu'en 1906. La détermination de la constitution et la synthèse de l'alizarine en 1868 avaient rendu Graebe célèbre. Toutefois, tout en étant intéressants, ses travaux ultérieurs portant sur des dérivés cycliques et polycycliques n'eurent jamais l'importance qu'avait eue la synthèse de l'alizarine. Au cours de ses travaux sur les quinones, où il fut un précurseur, son attention fut fortement retenue par le problème de la relation entre coloration et structure; il pressentit - sans le formuler expressément - l'importance de la multiplication de doubles liaisons conjuguées pour l'apparition de la couleur. Citons encore le Congrès international de nomenclature qui se déroula à Genève en 1892. Graebe y joua un rôle important non seulement en raison de son prestige mais surtout grâce à la

clarté de ses interventions. C'est là que fut accepté le principe d'une nomenclature en chimie organique adoptée par tous les pays, et un système de nomenclature fut élaboré pour la chimie aliphatique. Dans la suite, l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA ou en anglais IUPAC) a repris ce travail et l'a étendu à l'ensemble de la chimie.

Après Graebe, la chaire de chimie inorganique et organique a été occupée par Amé Pictet de 1906 à 1932 puis par K.-H. Meyer de 1932 à 1952. Ce n'est qu'après le décès de Meyer, en 1952, que cette chaire a été divisée en deux chaires de chimie resp. minérale et organique.



Fig. 5: Amé Pictet (1857-1937)

*Amé Pictet* (1857-1937; fig. 5) fut d'abord privat-docent puis successivement professeur extraordinaire de chimie organique spéciale (1894-1899), professeur ordinaire de chimie pharmaceutique, biologique et toxicologique (1899-1906) et finalement professeur ordinaire de chimie inorganique et organique (1906-1932). Deux aspects sont caractéristiques de son activité scientifique: la simplicité et parfois la brutalité de ses méthodes expérimentales, et une créativité conservée jusqu'à un âge avancé. Voici un aperçu de ses travaux les plus importants. Alcaloïdes: synthèses constituant en partie une confirmation de leur constitution encore discutée à l'époque; l'hypothèse de Pictet que les alcaloïdes étaient à considérer comme des déchets du métabolisme des plantes s'est révélée erronée, mais elle a certainement stimulé la recherche biochimique. Houille: dans l'espoir de trouver des alcaloïdes fossiles, Pictet soumit la houille à une extraction au benzène d'abord, pour utiliser ensuite la distillation dans le vide. Le «goudron du vide» obtenu était semblable au pétrole; cela était un argument en faveur de l'idée, encore très discutée alors, de l'origine végétale du pétrole. Hydrates de carbone: la distillation sous vide de la houille ayant donné des résultats intéressants, Pictet l'appliqua à toute une série de substances de poids moléculaire élevé. Dans le cas de la cellulose, cela a fourni immédiatement avec un bon rendement un anhydride du glu-

cosé, la lévoglucosane (obtenue par *Tanret* en 1894 par hydrolyse barytique de certains hétérosides mais dont il n'avait pas examiné la constitution). *Pictet* obtint et étudia toute une série d'anhydrides de monoses et de bioses; leur réactivité lui permit de réaliser diverses synthèses de diholosides par cette voie nouvelle, notamment le maltose et le lactose. Quelques lignes finalement sur les relations de *Pictet* avec l'industrie, qui montrent une fois de plus les limites de l'intelligence humaine et les déconvenues qui résultent parfois du «bon sens». En 1913, ayant parlé de la préparation du goudron du vide comme produit utilisable comme du pétrole, le représentant d'une grande entreprise industrielle suisse répondit que cela ne présentait pas d'intérêt parce qu'on aurait toujours assez de pétrole bon marché. Ayant constaté qu'en chauffant du pétrole avec du chlorure d'aluminium anhydre on obtient presque 50% de produits légers utilisables dans les moteurs à explosion, il communiqua cette découverte, faite au début de 1914, après le début de la première guerre mondiale à l'office de technique de guerre à Berne; les experts consultés trouvèrent le procédé peu intéressant parce que trop coûteux. Or, dans le premier cas, les Allemands, ne recevant dès 1914 plus de pétrole, utilisèrent l'idée de *Pictet* en produisant du «Urteer» en distillant la houille à basse température dans la vapeur d'eau. Dans le second cas, le «cracking» catalysé par le chlorure d'aluminium anhydre a été utilisé aux Etats-Unis à une échelle industrielle un certain nombre d'années plus tard, le catalyseur ayant pu être fabriqué en grand à un prix très réduit! – *Pictet* a aussi joué un rôle important dans l'organisation de la science. Il a été un des fondateurs de la Société Suisse de Chimie en 1901; il a contribué à la création des *HELVETICA CHIMICA ACTA* en 1918 et a été membre de son Comité de rédaction dès les débuts jusqu'en 1934; il a présidé le Conseil de la Chimie suisse de 1925 à 1929.

Le successeur de *Pictet*, *Kurt H. Meyer* (1883–1952) occupa cette fonction de 1932–1952. Après une carrière universitaire et industrielle en Allemagne il a continué à Genève, avec la collabo-



Fig. 6: Philippe-A. Guye (1862–1922)

ration notamment de *Antoine van der Wyk* (1902–1976), ses recherches sur les substances macromoléculaires telles que la cellulose, la chitine, l'héparine, le soufre élastique, le caoutchouc, l'amidon, etc. Utilisant des méthodes physiques (diffraction des rayons X, viscosimétrie), chimiques (p.ex. méthylation pour des composés à fonction hydroxyle) et enzymatiques, *Meyer* a montré que les substances macromoléculaires résultaient de l'assemblage de petites molécules (des monomères dans le cas des polyholosides) par des liaisons covalentes identiques à celles intervenant dans la formation des petites molécules, et non par le jeu d'une attraction intermoléculaire intense entre ces dernières. Il a aussi été le premier à établir des relations entre structure moléculaire et certaines propriétés physiques chez ces haut-moléculaires.

La subdivision de l'enseignement de la chimie en chaires spécialisées indépendantes les unes des autres a commencé relativement tard à Genève. En effet, on trouve jusqu'à l'époque de *Graebe* des combinaisons d'enseignements variant d'un professeur à l'autre, p.ex. la chaire de chimie pharmaceutique, biologique et toxicologique attribuée à *Pictet* de 1899 à 1906. Mais la spécialisation avait déjà commencé du temps de *Graebe* où l'on trouve, à côté de sa chaire, une chaire de chimie théorique (physique) et une de chimie analytique, chaires qui allaient se perpétuer.

En ce qui concerne la chimie physique ou théorique, ses débuts à Genève sont dus à *Philippe-A. Guye* (1862–1922; fig. 6) qui trouva d'ailleurs le plein appui de *Graebe* et qui, dans les régions francophones, fut un des créateurs de cette discipline. C'est en 1892 que fut créée pour lui une chaire extraordinaire de chimie théorique et technique, transformée en chaire ordinaire, occupée par *Guye* jusqu'à sa mort en 1922. *Guye* fut un esprit très universel en s'intéressant non seulement à la théorie de la chimie mais encore à ses applications industrielles, d'où l'énoncé assez surprenant du titre de sa chaire. Dans ces deux disciplines, il a obtenu des résultats importants. En chimie physique on lui doit des travaux remarquables sur les propriétés physiques des gaz, p.ex. sur leurs points critiques. Il a déterminé avec une précision excellente les poids atomiques d'éléments importants dans ce domaine (N, Ag, Cl, Br, S, C) parce qu'ils servent de point de départ pour la détermination des poids atomiques des nombreux autres éléments qui s'y combinent; il a en particulier corrigé le poids atomique de l'azote déterminé par *Stas*, autre spécialiste des poids atomiques. Les travaux de *Guye* sur l'activité optique avaient conduit son auteur à formuler l'hypothèse du «produit de symétrie»; tout en se révélant plus tard comme erronée, elle a été fort utile comme «catalyseur» de nouvelles recherches dans ce domaine. En chimie appliquée, ses travaux sur la fixation de l'azote atmosphérique sous l'influence de l'arc électrique et sur l'électrolyse ont fait époque. *Guye* a joué aussi un rôle important dans l'organisation de la science. On lui doit la fondation du «Journal de chimie physique» en 1903 (depuis 1939 *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique*), le premier périodique de langue française dans ce domaine. *Guye* a joué un rôle actif dans la création du périodique de la Société Suisse de Chimie, les *Helvetica Chimica Acta* qui ont commencé à paraître en 1918 et qui l'ont compté comme membre de son comité de rédaction, jusqu'à sa mort. A côté de nombreuses présidences de sociétés savantes, il a présidé le «Conseil de la chimie suisse» fondé en 1920 (précurseur de l'actuel Comité suisse de la chimie), organisme adhérent à l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA ou, en anglais IUPAC).

Son successeur fut son élève *Emile Briner* (1879–1965) qui a occupé cette chaire de 1922 à 1954. Parmi ses nombreux travaux citons les recherches sur l'ozone et les ozonides (il a développé entre autres une méthode de détection et de mesure de l'ozone dans l'air jusqu'à une concentration de  $10^{-8}$ , méthode basée sur la mesure de l'action catalytique de l'ozone sur l'oxydation de l'aldéhyde butyrique) ainsi que ses études de l'action de la décharge électrique sur les gaz et en particulier sur l'azote. Par

ailleurs, Briner a présidé le Conseil de la chimie suisse de 1938–1958, donc en particulier pendant la deuxième guerre mondiale où ses efforts – souvent couronnés de succès – ont tendu à maintenir le contact entre savants de tous les pays belligérants.

*Bernard Susz* (1904–1975), successeur de Briner, a occupé la chaire de chimie physique de 1954 à 1970 après avoir été chargé de cours de chimie physique spéciale dès 1947. Signalons parmi ses nombreux travaux ses recherches sur l'interaction d'aldéhydes et de cétones avec des acides de Lewis ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$ , etc.).

Quant à la chimie analytique, on peut faire remonter ses débuts dans l'ère moderne à *Denis Monnier* (1834–1898) qui fut professeur de chimie biologique de 1876 jusqu'à sa mort mais qui a fait essentiellement des travaux de chimie analytique. Le premier à occuper une chaire appelée expressément de chimie analytique fut son successeur dans ce domaine, *Louis Duparc* (1866–1932). Duparc avait été nommé professeur ordinaire de minéralogie et pétrographie en 1892; comme l'analyse chimique des roches y est essentielle, il s'intéressa beaucoup au domaine de l'analyse et fut nommé professeur ordinaire de chimie analytique en 1900. Ses travaux d'analyse chimique sont actuellement dépassés, mais ses études pétrographiques et analytiques des gîtes platinifères de Sibérie ont fourni des données toujours utilisées. A sa mort, son élève *Paul Wenger* (1888–1962) lui succéda comme professeur ordinaire de chimie analytique, chaire dont le domaine fut élargi en 1952 en chimie minérale (l'enseignement dit de chimie générale ayant été divisés en chaires séparées de chimie resp. minérale et organique) et analytique et microchimie. En effet, tout en poursuivant la ligne de Duparc, Wenger a eu le mérite de développer l'analyse microchimique.

Le fils de Paul Wenger, *Pierre Wenger* (1913–1970) a été directeur de l'Institut du Radium dès 1946 et chargé de cours de radiochimie dès 1954.

La chimie biologique dans le sens moderne ne possède à la faculté des sciences une chaire ordinaire indépendante que depuis 1952. Il est vrai que le nom de chimie biologique a figuré dans la désignation de certains enseignements déjà depuis 1876, époque où Denis Monnier fut nommé professeur de chimie biologique et analytique, mais il ne s'agissait pratiquement que de l'analyse de certains composants des urines, du sang et d'autres produits d'excrétion.

La chimie pharmaceutique a également pris tard rang de branche indépendante, quoiqu'elle fût mentionnée pour la première fois déjà dans l'ancienne Académie: G. de la Rive a été professeur honoraire de chimie pharmaceutique de 1802–1819. Mais ensuite, cet enseignement a toujours été rattaché à d'autres branches de la chimie, en dernier lieu à l'époque d'Amé Pictet qui fut professeur de chimie pharmaceutique, biologique et toxicologique de 1899 à 1906. C'est en 1907 que *Louis Chavanne* (1867–1943) fut nommé professeur de chimie pharmaceutique, poste qu'il occupa jusqu'en 1925. L'activité de Chavanne s'est limitée à son enseignement.

Cet aperçu de l'histoire de la chimie à l'Université ne comprend pas toutes les faces des enseignements passagers ou permanents; par ailleurs il serait incomplet sans la mention de certains chimistes accueillis comme hôtes dans des laboratoires universitaires et ne revêtant aucune charge officielle, ou encore des figures originales de savants travaillant chez eux d'une manière totalement indépendante – comme au 18<sup>e</sup> siècle. Dans le premier groupe nous trouvons p.ex. *Fr. Reverdin* (étude des réactions de nitration en série aromatique), *Fr. Ullmann* (auteur d'un ouvrage monumental et devenu classique: *Zyklus der technischen Chemie*), *R. Bischler* (première synthèse d'isoquinoléine, ancien directeur de la CIBA). Dans le second groupe, nous ne mentionnerons que deux personnalités, A. Brun et S. Posternak.

*Albert Brun* (1857–1939) a été pharmacien et a travaillé toute sa vie dans son officine. Mais depuis un voyage au Stromboli en 1901, Brun a été fasciné par ce phénomène naturel encore mal connu au point de vue chimique et est devenu un précurseur dans la vulcanologie. Au cours de nombreux voyages il a étudié

un grand nombre de volcans, entre autres le Vésuve, l'Etna, le volcan de Santorin, 5 volcans à Java, le Krakatoa, le lac de lave du Kilauea aux îles Sandwich, etc. Il a complété les analyses sur place par des travaux poursuivis à Genève dans un laboratoire qu'il avait installé à la Coulouvrenière. Il a été le premier à établir que le panache blanc des volcans n'était pas constitué par de la vapeur d'eau mais par des gaz divers (chlore, HCl, etc.) tenant en suspension des poussières.

Le médecin et chimiste russe *Swigel Posternak* (1871–1932) est né à Tiraspol (Moldavie). Après des études commencées à Kiev et poursuivies à Paris et à l'Ecole polytechnique de Zurich, il a travaillé à l'Institut Pasteur et à la faculté des sciences à Paris puis dans l'industrie chimique à Bâle pour s'installer dans la campagne genevoise au début de ce siècle. Ses principaux travaux portent sur l'étude de la nature et du rôle des composés organiques du phosphore chez les végétaux; il a notamment étudié l'acide inositolhexaphorique (dont le sel mixte magnésien-calcique constitue le médicament connu sous le nom de phytine) pour lequel il a proposé une constitution et dont il a réalisé la synthèse à Genève.

A côté de la chimie qu'on pourrait qualifier d'universitaire, la chimie industrielle genevoise est loin d'être négligeable. A côté de la fabrication de médicaments (quantitativement modeste) et de laboratoires d'analyse industrielle, nous trouvons à Genève une industrie des arômes et essences de parfums, qui est très importante: avec leurs succursales à l'étranger, les deux maisons genevoises de cette spécialité fournissent dans ce domaine un quart à un cinquième des produits synthétiques consommés dans le monde: on peut dire que Genève est le centre mondial des parfums et arômes synthétiques.

Les méthodes de travail dans cette industrie peuvent être caractérisées comme suit. La fabrication de produits odorants ou aromatiques dont la constitution est tout à fait différente de celle des produits naturels (exemples: nitrobenzène = essence de mirbane; *t*-butylbenzènes méthylés et polynitrés, à odeur musquée) ne joue pratiquement plus de rôle. On s'efforce d'isoler les composants des essences et d'autres produits naturels à arôme ou à odeur intéressants, ainsi que de certains produits résultant de transformations traditionnelles (p.ex. café grillé; tabac) et d'en déterminer la constitution. Les procédés les plus modernes sont utilisés à cet effet, p.ex. la combinaison de chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse, ce qui permet d'identifier des composés présents en quantités minimes, jusqu'au nanogramme =  $10^{-9}$  g. La constitution d'une substance intéressante une fois connue, on aborde le problème de sa production commerciale, notamment par synthèse, ce qui est parfois avantageux au point de vue du prix de revient. En outre, on étudie les propriétés odoriférantes et gustatives de substances à molécule légèrement modifiée qui parfois sont supérieures même aux produits naturels dans les applications pratiques; leur synthèse peut être moins onéreuse que celle du «prototype» naturel ou que son extraction d'une essence ou d'un produit aromatique commercial. Finalement la compatibilité de toutes ses substances ou de leurs mélanges avec l'organisme humain dans leurs applications respectives doit être considérée. C'est donc tout un éventail de problèmes que doit résoudre cette industrie.

*Givaudan & Cie S.A.*: Encouragé par son frère *Xavier Givaudan* (1867–1966), *Léon Givaudan* (1875–1936), un ingénieur-chimiste de Lyon qui avait continué ses études à Zurich, a fondé dans cette ville un petit laboratoire de parfums synthétiques qui fut transféré à Vernier-Genève en 1898. Les premières fabrications comportaient en partie des substances dont la synthèse est actuellement abandonnée: alcools benzylique et phényléthylque et leurs acétates, aldéhyde anisique (aubépine), la coumarine, pour ne mentionner que quelques exemples. Depuis lors les programmes de recherche et de fabrication ont été constamment étendus dans deux directions. D'un côté l'étude des huiles essentielles et des parfums naturels a conduit à la découverte de nombreux composants nouveaux (p.ex. les atlantones, les undécatriènes du galbanum, etc.); les recherches sur les propriétés de corps de

constitution voisine de celle de certains produits naturels ont abouti à la préparation de composés non naturels mais qui se sont révélés comme très intéressants pour la parfumerie (p.ex. l'hydroxy-dihydro-citronellal, l'isoambrettolide, etc.). De l'autre côté, le champ des travaux a été élargi: la maison Givaudan étudie non seulement les arômes de produits naturels mais encore les saveurs résultant de transformations industrielles ou domestiques telles que la cuisson ou la fermentation; la production de bases pour cosmétiques et l'étude de la tolérance de tous ses produits par l'organisme humain auquel on les applique sont devenues très importantes. Ce développement magnifique a eu lieu sous la direction de Léon Givaudan à qui s'est joint en 1914 son frère Xavier qui a conservé la direction jusqu'en 1963; son fils André puis son petit-fils Léon lui ont succédé jusqu'à une transformation de cette maison en un département de *Hoffmann-La Roche* (Bâle), la Maison Givaudan conservant toutefois ses marques et ses particularités.

La maison *Firmenich & Cie* a également débuté d'une manière très modeste. Après avoir travaillé chez SANDOZ (Bâle) pendant 5 ans, le jeune chimiste *Philippe Chuit* (1866–1939) commença à fabriquer de la vanilline dans un laboratoire privé à Genève, puis en 1895 fut fondée la maison *Chuit, Naef & Cie* avec le concours de *M. Naef*, et c'est en 1934 que la raison sociale fut changée en *Firmenich & Cie*. Au début c'était une entreprise très hardie car elle devait se mesurer avec deux concurrents déjà solidement implantés: *Schimmel & Cie* à Leipzig, qui dominait le marché des huiles essentielles, et *Haarmann & Reimer* à Holz-

minden qui dominait celui des parfums et aromatisants synthétiques. Un succès rapide basé ici encore sur l'association intime de production industrielle et de recherche scientifique couronna l'entreprise. Déjà en 1902, Chuit put offrir la  $\beta$ -ionone pure (supérieure à l'isomère  $\alpha$  au point de vue de la parfumerie) grâce à un procédé de séparation des deux isomères dont le mélange se trouve dans les essences. Dans le domaine des dérivés non naturels de principes odorants, la maison lança un an plus tard des homologues méthylés de l' $\alpha$ -ionone. Une impulsion puissante résulta de la collaboration de *L. Ruzicka*, le futur prix Nobel, qui fut directeur scientifique de la maison en 1925–1926 et qui, plus tard, reprit avec un certain nombre de ses élèves une collaboration toujours fructueuse avec la maison. Ses découvertes ont ouvert deux voies d'application industrielle. Dans le domaine des terpènes, elles ont conduit rapidement à l'importantes réalisations synthétiques. D'autre part, la constatation de la nature macrocyclique de substances naturelles odoriférantes animales telles que la civétone et la muscone a été le point de départ de synthèses de ces corps ainsi que de substances de structure semblable et de qualités particulières telles que l'exaltone (une cétone macrocyclique) et l'exaltolide (une lactone macrocyclique résultant du remplacement d'un atome de carbone du cycle de l'exaltone, voisin du groupe carbonyle, par un atome d'oxygène). Mentionnons finalement la découverte, grâce aux méthodes modernes d'analyse mentionnées plus haut, de composés inattendus mais importants pour la nuance olfactive d'huiles essentielles, tels que des pyrazines et des thiazoles.



**Prof. Dr. Hans Batzer**  
60 Jahre

Am 16. Dezember 1979 konnte Prof. *Hans Batzer*, Basel, seinen 60. Geburtstag feiern.

Hans Batzer verbrachte seine Jugend in Offenburg (Baden). Die fachliche Hochschulausbildung erfuhr er in Freiburg i.Br., vor allem bei Prof. *Hermann Staudinger*, dem Pionier der makromolekularen Chemie und späteren Nobelpreisträger, bei dem er doktorierte (1946) und zudem 10 Jahre lang Assistent war. In Freiburg habilitierte sich Batzer auch (1950). 1953 kam er an die Technische Hochschule Stuttgart, wo er 1956 zum apl. Professor ernannt wurde. Heute ist Hans Batzer noch Honorar-Professor für makromolekulare Chemie an der Universität Konstanz.

Aus der Laufbahn eines vollamtlichen Hochschuldozenten wurde Professor Batzer 1957 herausgenommen, als die CIBA AG, Basel, den dynamischen jungen Polymerforscher für ihre Kunststoffabteilung verpflichtete. In Basel machte Hans Batzer rasch Karriere: 1963 Direktor und Leiter der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der CIBA AG, 1965 Mitglied der Geschäftsleitung der CIBA AG, 1970 Mitglied der Geschäftsleitung und Leiter der Forschungsabteilung der Division Kunststoffe und Additive der CIBA-GEIGY AG.

Von Prof. Batzer liegen gegen 80 wissenschaftliche Publikationen

vor, Originalarbeiten aus verschiedenen Gebieten (z.B. Polyester, Leder, Gerbstoffe, Epoxidharze), aber auch zahlreiche Übersichtsartikel über Entwicklungen in der wissenschaftlichen und technischen Polymerchemie. Wohlbekannt und geschätzt in der Fachwelt ist auch Batzers Buch «Einführung in die Makromolekulare Chemie», dessen 2. Ausgabe 1976 mit F. Lohse als Coautor erschienen ist.

Der Schweizerische Chemiker-Verband hat einen besonderen Grund, Prof. Batzers Übertritt ins 61. Lebensjahr zu gedenken und mit einem Dank zu verbinden. Seit der Verband alle drei Jahre ein Internationales Symposium für Makromolekulare Chemie abhält (erstmalig 1958), ist Prof. Batzer immer ein aktiver Helfer bei der wissenschaftlichen Organisation gewesen. Seit dem Ausscheiden des inzwischen verstorbenen Prof. *H. Hopff* ist Prof. Batzer Vorsitzender der vorbereitenden wissenschaftlichen Kommission. Die Vorarbeiten für das 7. Symposium (Sommer 1981) haben unter seiner Leitung bereits begonnen.

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und die Redaktion der *CHIMIA* entbieten mit ihrem Dank für die kompetente und effiziente Mitarbeit Herrn Prof. Batzer die besten Glückwünsche für sein siebentes Decennium

*H. N.*

# Praxis, Technik

## The Prevention of Scale and Corrosion in Industrial Cooling Water Systems



M. A. Finan



A. Harris



A. Marshall \*

Ciba-Geigy Plastics and Additives Company, Manchester, England

### Problems presented by the use of water

Water used by industry is not pure, but rather a solution of a wide variety of inorganic salts, organic matter and dissolved gases. It is largely the presence of these dissolved salts and gases which gives rise to scale and corrosion problems in industrial water systems.

Scale formation and fouling by corrosion debris in industrial cooling water systems are interrelated problems which depend mainly on the nature of the water itself and to a lesser extent on the nature of the materials used to construct the system, the processes being operated and the amount of water contamination.

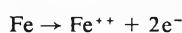
By far the most common deposit encountered in cooling systems is calcium carbonate. Although feed waters may contain small amounts (5–15 ppm) of carbonate it is the decomposition of the soluble calcium bicarbonate and consequent supersaturation of the water with respect to calcium carbonate which is the main cause of calcium carbonate deposition.

Deposition of calcium carbonate is also favoured by the evaporation of the recirculating water in the cooling tower and the consequent increase in the concentration of the dissolved calcium salts. Evaporation and concentration of the water also leads to an increase in *pH*, which increases calcium carbonate deposition by converting a greater proportion of bicarbonate ions into carbonate ions.

The corrosion of metals is the other major problem which occurs in water cooling systems and this process

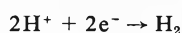
\* M. A. Finan, A. Harris and A. Marshall, Ciba-Geigy Plastics and Additives Company, Industrial Chemical Division, Trafford Park, Manchester M17 1WT, England.

is electrochemical in nature. With ferrous metals in an aqueous environment, iron goes into solution as ferrous ions at anodic sites

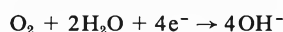


The electrons given up by the iron atoms combine with hydrogen ions or oxygen at the cathodic sites, depending on the *pH* of the environment. This counterbalances the dissolution process.

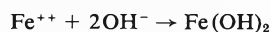
The hydrogen evolution reaction



is only important in aqueous solutions with a *pH* < 5. The most important cathodic reaction in the *pH* range 6.5–9.0, where most cooling water systems operate, is the oxygen reduction reaction



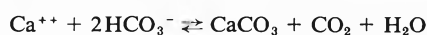
Corrosion is accompanied by the formation of solid corrosion debris from the reaction between the anodic and cathodic products



Pure ferrous hydroxide is white, but the material produced by corrosion is normally green to greenish black because of partial oxidation by air.

### Prediction of problems in cooling water systems

Methods have been proposed for predicting the corrosiveness of water from chemical analyses. If water containing calcium and bicarbonate ions is heated the reaction



is moved to the right by the increased temperature, and

precipitation of the sparingly soluble calcium carbonate occurs, mainly on the heat transfer surface. *Langelier* [1] proposed an equation to describe the conditions under which a given water is in equilibrium with calcium carbonate. The equation takes into account such factors as  $pH$ , calcium hardness, total alkalinity, dissolved solids content and water temperature. From this equation a value of the stability  $pH$  ( $pH_s$ ) is obtained, which is the  $pH$  at which the water is in equilibrium with calcium carbonate.

The Langelier or 'saturation index' is defined as

$$\text{saturation index} = pH - pH_s$$

A positive value for the saturation index indicates a tendency for scale deposition to take place. Since a calcium carbonate scale forms a semi-permeable barrier on the metal surface, a positive value for the Langelier index is taken as indicating a non-corrosive situation. The saturation index is based on thermodynamic considerations and is therefore only a measure of directional tendency. In practice it has been found that some corrosive waters have a positive Langelier index.

*Ryznar* [2] introduced the concept of 'stability index' which he defined as

$$\text{stability index} = 2pH_s - pH$$

This empirical relationship was proposed after a considerable amount of practical work on different waters had shown that as the stability index falls to six or less, the tendency to scale formation increases and the tendency to corrosion decreases. It was also shown that when the stability index rises above seven, corrosion becomes an increasing problem.

*Ryznar* [2] quantified the amount of scale deposited from waters with different stability indices, but made no attempt to quantify the rate of ferrous metal corrosion other than to comment on whether corrosion had taken place.

#### Prevention of problems in industrial cooling water systems

The most common method of preventing scale and corrosion in recirculating cooling water systems is to reduce the  $pH$  of the system to between 6.5 and 7.5 with acid. In this way scale formation is avoided and the resulting corrosion is maintained at an acceptable rate by using sodium chromate or zinc chromate formulations. Alternatively, formulations based on zinc polyphosphate, zinc/phosphonate or phosphonate/polyphosphate are used to control the corrosion/scale problems, either with or without  $pH$  control.

Treatments such as these, however, are becoming unacceptable to many regulatory authorities throughout the world because toxic metals (such as chromium and zinc) and biological growth promoters (such as phosphates) contained in these treatments present a danger to the environment when discharged into municipal sewerage systems or open waterways.

Our recent experimental work [3] has shown (Fig. 1)

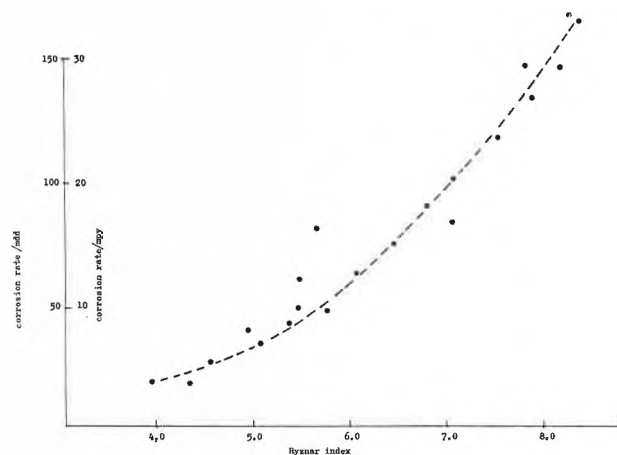


Fig. 1: Plot of corrosion rate of mild steel against Ryznar index

that any system water with a Ryznar index (calculated from the system water analysis) of 7.0 or higher will give rise to a ferrous metal corrosion rate of 100 mdd (20 mpy) or greater, which is excessive. A system water with a Ryznar index of 5.5–6.5 will give a corrosion rate of 50–80 mdd (10–16 mpy), which is moderate and acceptable for some industrial applications; and a water with a Ryznar index below 5.5 gives a corrosion rate below 30–40 mdd (6–8 mpy), which can be considered acceptable for most industrial applications.

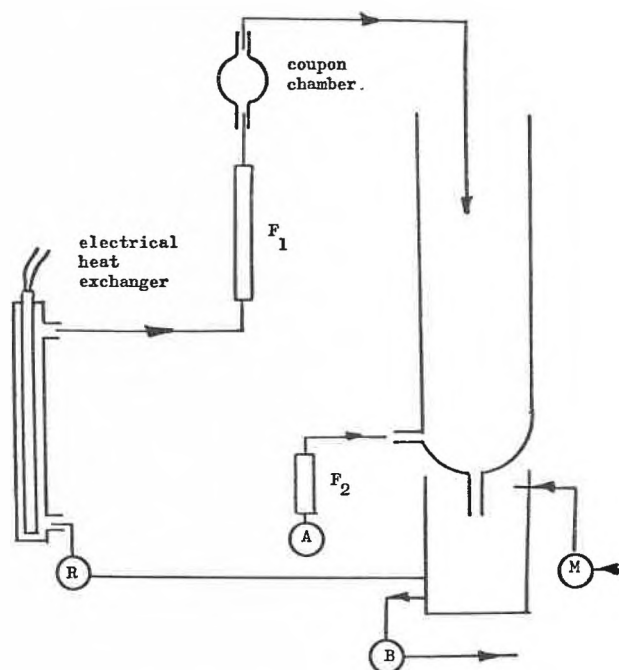


Fig. 2: Recirculating water cooling tower rig used to determine corrosion and scaling rates

- R Recirculating pump
- M Make up pump
- B Blowdown pump
- A Air blower
- F<sub>1</sub> Recirculating flow meter
- F<sub>2</sub> Air flow meter

The work carried out in our laboratory rig (Fig. 2)

shows that for a given natural water, the scaling rate increases as the concentration factor of the water increases (Fig. 3). The scaling rate also depends on the hardness of the feedwater, as shown in table 1, which shows the different scaling rates of waters B, C and D, concentrated to the same concentration factor. A plot of scaling rate against Ryznar index, as shown by Fig. 4, shows that the scaling rate increases as the Ryznar index decreases. This is in agreement with the earlier work of Ryznar [2] which indicated that any water with a Ryznar index of below 6 would give rise to calcium carbonate scale deposition. Fig. 5 shows the relationship between the Ryznar index calculated from the system water analyses and the Ryznar index calculated from the feedwater analyses and concentration factor for experiments carried out in the rig. The correlation obtained diverges from the theoretical at low values and indicates that the minimum Ryznar index which could be obtained in this system is 2.0. This shows that in a given system a continuously concentrating water will approach a limiting value of the Ryznar index owing to calcium carbonate precipitation, and that wherever possible, Ryznar indices should be calculated from the system water analyses.

Table 1: Effect of a polymaleic acid on the scaling rate of natural water

Water type	Feedwater analysis			Ryznar index		
	Total alkalinity ppm CaCO <sub>3</sub>	Total hardness ppm CaCO <sub>3</sub>	Concentration factor	Feed water	System water	Scaling rate mg/l
No treatment						
C	210	260	3.08	6.8	4.3	27.3
B	130	154	2.79	8.2	4.8	21.0
D	94	106	3.18	8.4	4.9	13.7
	100	100	6.56	8.5	4.5	25.9
	95	110	8.55	8.5	4.4	38.7
5 ppm polymaleic acid						
B	125	148	3.06	8.0	4.4	5.0
D	100	100	2.93	8.8	4.6	1.8
	95	110	3.53	8.5	4.4	0.9
	95	105	5.5	8.5	4.0	0.7
	100	110	9.0	8.6	3.9	0.4
				8.6	3.9	0.4

Increasing the concentration factor to give system waters with low Ryznar indices (less than 5) will minimise ferrous metal corrosion rates. However, the problem will change from one of corrosion to one of scale deposition. The major consequence of both corrosion and scale deposition is the reduction in heat transfer, since the thermal conductivity of the corroded or scaled surface will be considerably lower than that of the original metal. This effect is shown in Fig. 6 for a scaled surface. If the low Ryznar index regime of controlling corrosion is to be adopted therefore, a scale control additive will be necessary to inhibit gross calcium deposition. If scale control additives are used there is the possibility that either calcium carbonate

deposition will be prevented completely or that the morphology of the scale will be changed with the result that the scale no longer protects the metal surface. Metals in an aqueous environment are generally covered by an oxide layer, which provides a degree of protection against corrosion. In the case of ferrous metals in water, however, the oxide film is not a passive insulating layer, and corrosion takes place through imperfections in the film. The important feature of the low Ryznar index regime is that these imperfections in the oxide film are repaired by the deposition of calcium carbonate, while massive deposition of calcium carbonate is inhibited. It was observed in our trials that no gross deposition of calcium carbonate occurred on the corrosion coupons used to measure the corrosion rate.

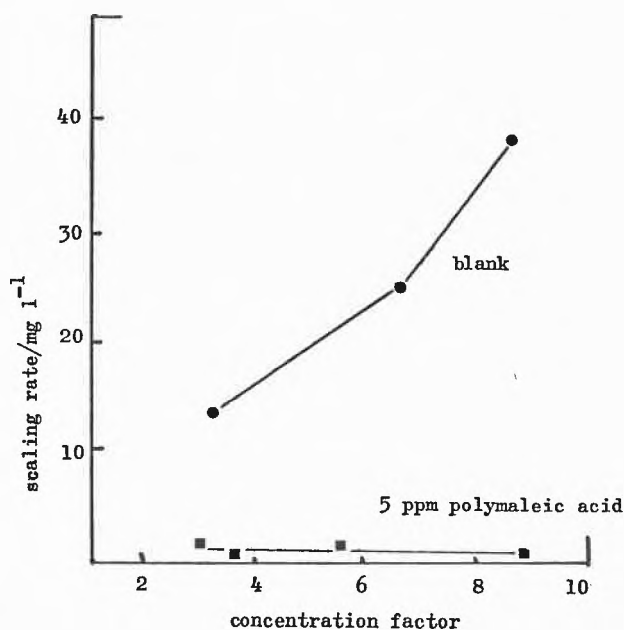


Fig. 3: Plot of scaling rate against concentration factor for water D (see table 1)

Fig. 3 shows the effect of polymaleic acid on the scaling rate of a natural water at various concentration factors. The dose level of polymaleic acid used in the laboratory test rig, which is an accelerated test, should not be interpreted as the levels required in a practical situation. Without the additive, the scaling rate increases with concentration factor, but in the presence of the additive the scaling rate is lower and virtually unaffected by concentration factor. The plot of scaling rate against Ryznar index (Fig. 4) shows that in the presence of the additive the rate of scale formation is not increased by a decrease in Ryznar index, even though there is a greater potential for scale formation in the presence of the additive since the Ryznar index of the system water is lower at any given concentration factor. The scale formed in the absence of the additive is a hard, dense, crystalline material which is firmly bonded to the heat exchanger. In contrast, the smaller amount

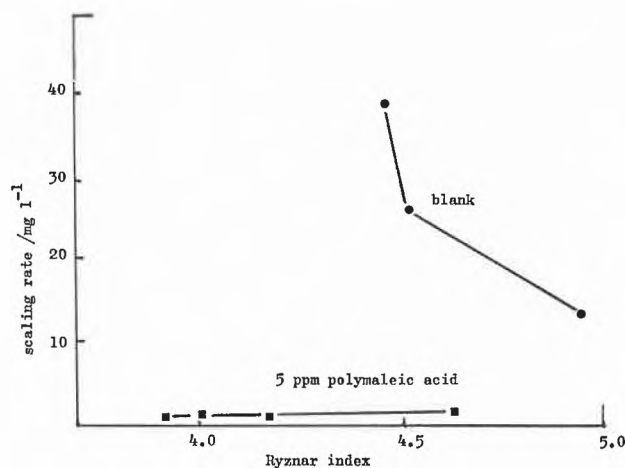


Fig. 4: Plot of scaling rate against Ryznar index

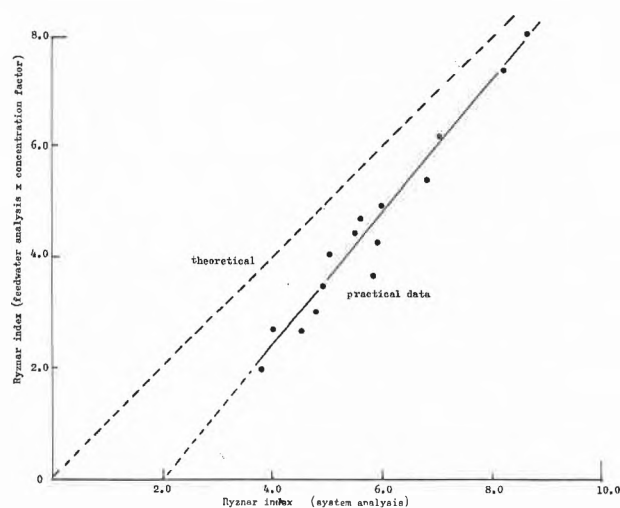


Fig. 5: Plot of Ryznar index (system analysis) against Ryznar index (feedwater analysis x concentration factor)

of scale formed in the presence of the polymaleic acid is a soft sludge-like material which is easily removed from the heat exchanger by the flow of system water. This is because the crystal habit of the particles precipitated in the presence of polymaleic acid has been modified to the extent that the particles will not adhere to each other or any surface in contact with them, and are easily dispersed throughout the system water. The use of scale control agents which work purely by a threshold effect (i.e. which prevent calcium carbonate precipitation) could lead to two problems. Threshold agents control scale formation by maintaining a metastable supersaturated solution of calcium carbonate, so the deposition of the small amount of calcium carbonate necessary to repair the oxide film will be prevented. Secondly, for a given dose level, these threshold agents usually have a limiting value for the level of supersaturation with respect to calcium carbonate above which their effect breaks down, which results in uncontrolled and rapid precipitation, giving rise to problems associated with heavy scale deposition. Pro-

viding the change in the morphology of the calcium carbonate scale produced in the presence of an effective scale control additive does not affect its ability to reduce the corrosion rate at low Ryznar indices, then an ecologically acceptable method of preventing corrosion can be adopted: waters can be concentrated to give low Ryznar indices, and a scale control additive can be used to minimise the resultant deposition.

Table 2: Water analyses

Water type	Concentration factor	Water analyses					pH	Ryznar index
		Phenol alka- linity ppm	Total alka- linity ppm	Total hard- ness ppm	Chlo- ride ppm	Sul- phate ppm		
		CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>				
Water A	1	0	20	35	10	12	7.0	10.4
	3	5	58	98	30	36	7.5	8.2
	14	15	220	340	140	168	8.2	5.6
Water B	1	0	135	138	35	40	7.1	8.1
	2	25	230	230	71	81	8.3	5.3
	8	70	440	680	280	322	8.5	3.9

In general, a very soft corrosive water similar to water A (table 2), would be concentrated 3–6 times in a cooling system, and a zinc chromate or zinc polyphosphate corrosion inhibitor would be used to keep the system free from corrosion. Table 3 shows the high corrosion rate of ferrous metals in water A with a low concentration factor and no treatment. This can be reduced to an acceptable level with a corrosion inhibitor. Alternatively, the corrosiveness of the water can be reduced by increasing the concentration factors, but this approach is probably not feasible for a very soft water such as water A because excessive concentration cycles would be required to bring the corrosion rate down to an acceptable level.

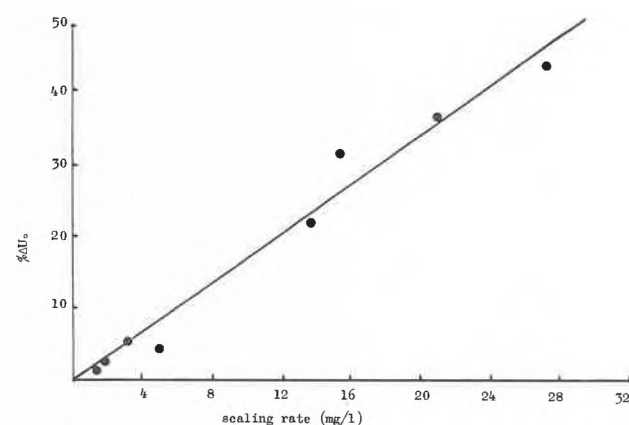


Fig. 6: Percentage change in heat transfer coefficient versus scaling rate

If high concentration factors are used to ensure that the system water has a Ryznar index below 5.0 it is essential to use an additive to control the resultant calcium carbonate deposits. This approach works very well for water B, which is a medium hard water typical

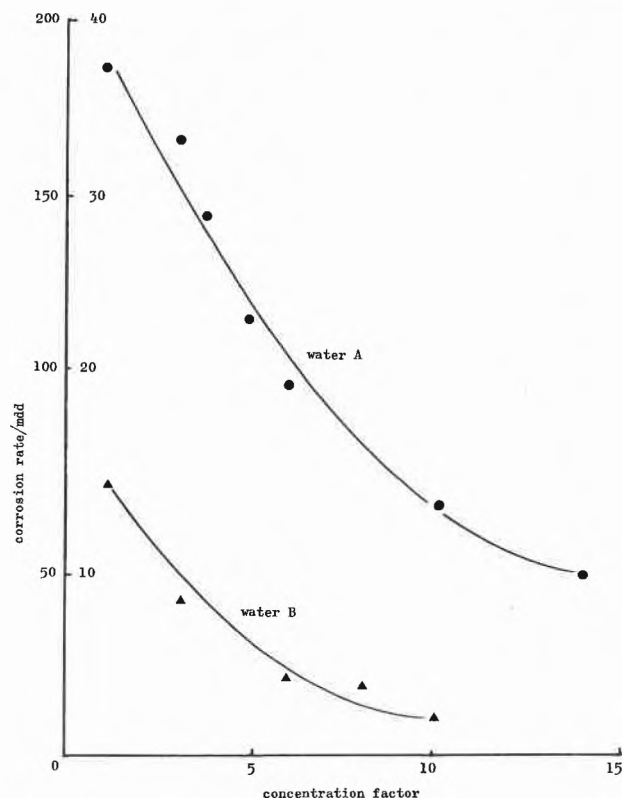


Fig. 7: Plot of corrosion rate of mild steel against concentration factor for water A and water B (see table 3)

of many industrial cooling waters. Corrosion rates of 15–20 mdd (3–4 mpy) are obtained (Fig. 7) if the water is concentrated 8 times and the polymaleic acid scale control additive is used. This is equivalent to the corrosion rates obtained using zinc chromate treatment with two concentration cycles, as shown by table 3.

Table 3: Alternative treatments for controlling corrosion/scale problems in two natural waters

Inhibitor type	Inhibitor concentration ppm	Water concentration factor	Ryznar index	Mild steel corrosion rate mdd	Calcium carbonate scaling rate mg/l
<b>Water A</b>					
Blank	—	3	8.2	168.0	—
Chromate	600	3	8.2	4.0	—
Zinc Chromate	50	3	8.2	7.1	—
Zinc Polyphosphate	25	3	8.2	29.0	—
Blank	—	14	5.6	48.0	10.0
Polymaleic acid	5	14	4.8	40.6	0.1
<b>Water B</b>					
Blank	—	2	5.7	52.0	7.1
Zinc Chromate	50	2	5.7	12.5	7.0
Zinc Polyphosphate	25	2	5.3	28.5	5.6
Blank	—	8	3.9	18.5	70.6
Polymaleic acid	5	8	3.4	15.6	0.5

Zinc chromate formulations are cost effective corrosion inhibitors and formulations based on zinc, polyphosphate and phosphonates can also be effective. But all these materials are regarded as either toxic or ecologically unacceptable, and many authorities are restricting or completely prohibiting their discharge to municipal sewerage systems or open waterways. The polymaleic acid used in these studies has a very low toxicity to both animals and fish and has been assessed by the ecotoxicological profile analysis proposed by Professor Korthe at the Technische Universität, Munich [4], and shown to have an insignificant impact on the environment.

Obviously, the use of high concentration factors to ensure that the system water has a Ryznar index below 5.0, is not suitable for every type of water or application—it may not be practicable to maintain a low Ryznar index to reduce corrosion. This could be because the quality of the feedwater is such that excessive

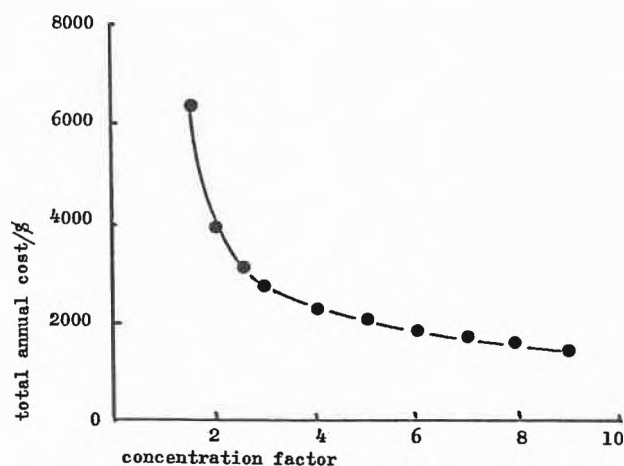


Fig. 8: The effect of concentration factor on required make-up water and therefore on water economics is demonstrated by the following example of a cooling tower

*Plant data*

Recirculation rate: 10,000 gallons/hour  
 Temperature differential: 9°C  
 Operation time: 24 hour/day  
 Water costs: \$ 0.80/1000 gallons  
 Treatment costs: \$ 0.60/lb  
 Treatment level: 100 ppm in the system  
 Assuming no windage losses

Concentration factor	Hourly make-up gallons	Water cost \$/day	Treatment dose ppm in feed	Treatment cost \$/day	Total annual cost \$
1.0	10,000	192	100	144	52,560
1.5	600	11.5	66.7	5.7	6,286
2.0	400	7.7	50	2.9	3,848
2.5	333	6.4	40	1.9	3,016
3.0	300	5.8	33	1.4	2,624
4.0	267	5.1	25	0.93	2,212
5.0	250	4.8	20	0.72	2,014
6.0	240	4.6	16.7	0.56	1,886
7.0	233	4.5	14.3	0.44	1,794
8.0	229	4.4	12.5	0.38	1,744
9.0	225	4.3	11.1	0.34	1,700
10.0	222	4.2	10.0	0.32	1,672

concentration factors are required or that leaks and other water losses from the system make it difficult to obtain high concentration factors. When it is possible to use this method, however, it makes corrosion control easier, more acceptable and ultimately more cost effective as, in a time when water costs are increasing, savings in water usage lead to reductions in operational costs. Fig. 8 illustrates the effect of concentration factor on the make-up requirements and treatment costs of a typical cooling system. This is a hypothetical example using fictitious costs and dose levels to illustrate that the major reduction in cost is obtained by changing from a once-through operation to a recirculating system; and thereafter for every increase in concentration factor there is a significant reduction in annual operating costs.

**Field trial studies**

The following two case histories illustrate how the low Ryznar index method in conjunction with an effective scale control additive can be used in practice to obtain a scale-free plant and low corrosion rates.

*Case history 1*

A large plastics factory uses town mains water to cool extrusion and injection moulding equipment. This water usually contains 250–300 ppm hardness and 30 ppm chloride, and since 1973 <sup>®</sup>Belclene 200 (50% solution of polymaleic acid) has been used to treat the cooling systems at this factory.

*Details of plant:*

*Extrusion system*

Capacity	450 m <sup>3</sup>
Recirculation rate	110 m <sup>3</sup> /hour
Cooling water temperature	25 °C – inlet 18 °C – outlet

*Materials of construction:*

<i>Heat exchanger</i>	<i>Pipework</i>
Mild steel/copper	mild steel

*Water analysis:*

	Make-up	System
pH	7.6	8.5
Phenol alkalinity mg/l as CaCO <sub>3</sub>	0	30
Total alkalinity mg/l as CaCO <sub>3</sub>	260	380
Total hardness mg/l as CaCO <sub>3</sub>	280	800
Chloride mg/l as Cl <sup>-</sup>	30	250
Conductivity mS/m	50	450

The extrusion machine is cooled by a closed loop circuit containing a light oil. This oil passes through the tubes of a two-pass shell and tube heat exchanger. The cooling water passes through the shell side of the heat exchanger which has a mild steel shell and copper tubes. This is shown schematically in Fig. 9.

This system has been treated from new with 5–10 ppm Belclene 200 dosed to the feed. During the period 1973–1979 no problems were encountered with alkaline scale formation in the system. Problems in the system

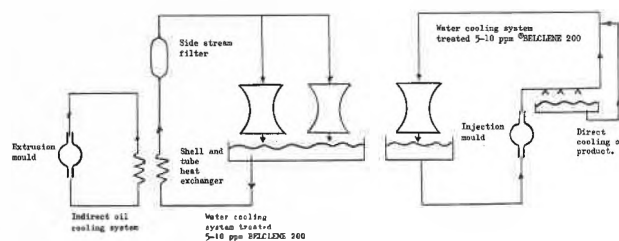


Fig. 9: Schematic diagram of a plastics factory cooling system

caused by fouling of the heat transfer surfaces by airborne debris, mainly plastic powder, were eliminated in 1978 by fitting a side stream filter unit.

*Injection moulding system:*

Capacity	100 m <sup>3</sup>
Recirculation rate	20 m <sup>3</sup> /hour
Cooling water temperature	22 °C – inlet 17 °C – outlet
Cooling water velocity	< 0.3 m/second

*Materials of construction:*

<i>Mould</i>	<i>Pipework</i>
Mild steel	Mild steel

*Water analysis:*

	Make-up	System
pH	7.6	8.7
Phenol alkalinity mg/l as CaCO <sub>3</sub>	0	50
Total alkalinity mg/l as CaCO <sub>3</sub>	260	240
Total hardness mg/l as CaCO <sub>3</sub>	280	500
Chloride mg/l as Cl <sup>-</sup>	30	260
Conductivity mS/m	50	420

The water in this system is used to cool a number of injection moulding machines and the moulded product. Molten plastic at 180–200 °C is injected into a mould which is maintained at 40 °C by cooling water. The finished product is also cooled by spraying with cooling water.

This system has been treated since 1973 with 5–10 ppm Belclene 200 dosed to the feedwater. The system water during the period 1973–1979 has varied markedly, because of production requirements. The analyses below indicated the best [1] and worst [2] conditions in the system during this operational period.

*Water analysis:*

	System Water <sup>1</sup>	System Water <sup>2</sup>	Make-up
pH	8.7	9.2	7.6
Total alkalinity mg/l as CaCO <sub>3</sub>	350	350	260
Total hardness mg/l as CaCO <sub>3</sub>	380	990	280
Phenol alkalinity mg/l as CaCO <sub>3</sub>	20	70	0
Chloride mg/l as Cl <sup>-</sup>	40	550	30

It can be seen for system water<sup>2</sup> that hardness is being lost from the system water and that the alkalinity loss from the system is (within experimental error) in proportion to the hardness loss. However, even though hardness dropout is occurring, because of the mecha-

nism of scale control of the polymaleic acid (i. e. crystal distortion) no fouling of the moulding machine occurs.

#### Corrosion rate

During the period when Belclene 200 was used in the cooling systems for both the extrusion and injection moulding systems, the Ryznar index of the system water varied from 4.3 to 3.0 and the corrosion rates measured with mild steel coupons suspended in the cooling tower sump were consistently less than 3.0 mpy.

#### Case history 2

A steel works coke oven gas plant uses an open re-circulating cooling system with 4 seven-pass, open top vertical heat exchangers to dissipate the heat from the by-product gas. The heat exchanger is of the shell and tube type with gas on the shell side and water in the tube.

The problems encountered with this plant were mainly alkaline scale, especially at the hot end of the heat exchanger. In addition, the flow of cooling water through the heat exchanger was stopped once daily to increase the temperature and allow the tar to be run off down the sides of the tubes. This increase in temperature increased the scaling tendency.

#### Details of plant:

Circulation rate	227 m <sup>3</sup> /hour
Make-up	455 m <sup>3</sup> /day
Cooling water temperature	38–40°C – inlet 25°C – outlet
Water velocity (average)	0.022 m/second
Gas temperature	80°C – inlet 35°C – outlet

#### Materials of construction:

Cooling tower	Heat exchanger
Wood slats	Mild steel
Concrete base	
Plastic packing	

#### Water analysis:

	Make-up	System
pH	7.9	8.5
Total alkalinity mg/l as CaCO <sub>3</sub>	150	166
Total hardness mg/l as CaCO <sub>3</sub>	400	2640
Chloride mg/l as Cl <sup>-</sup>	220	1240
Sulphate mg/l as SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	230	1300
Conductivity mS/m	350	1840
Langelier index	+ 1.9	+ 3.5
Ryznar index	4.1	1.5

The system was initially untreated, and as would be expected from the above data, scale (mainly calcium carbonate together with some calcium sulphate) was readily deposited. The heat exchangers were taken out of service in rotation and mechanically cleaned. For a time, acid cleaning was used, but the plant operators reverted to mechanical cleaning as they were worried about corrosion and effluent disposal.

A phosphonate/acrylate-based formulation was first used to treat the system water but with little or no effect on the rate of scaling. This treatment programme was then used in conjunction with sulphuric acid to lower the pH to 7.3, and although this combination reduced scaling it was not acceptable because of the extra high treatment cost and increased corrosion. In order to try and reduce the total cost, the feedwater was treated with sulphuric acid alone, but although this reduced scale deposition it still presented problems of corrosion.

The acid dosing was discontinued and the system was operated using the low (1.5–2.5) Ryznar index regime with a scale control additive. The concentration factor was maintained at 4–6 (based on the chloride concentrations) and 5–10 ppm of a formulation based on Belclene 200 was introduced into the make-up water. Scale formation was completely prevented throughout the heat exchanger.

#### Corrosion rate

During the period of operation of the coke oven system with the formulation based on Belclene 200, the corrosion rates measured using mild steel coupons suspended in the cooling tower sump were consistently less than 3.0 mpy.

Despite the very severe conditions of high temperature and low flow rates, the coke oven system has been operated very successfully using the low Ryznar index regime of scale and corrosion control; the plant has been kept in a scale-free condition while benefiting from low corrosion rates.

#### Conclusion

It has been shown that the corrosive tendency of natural waters towards mild steel is reduced when the water is concentrated and that if the Ryznar index of a water is maintained at less than 5.5 the corrosion rates are acceptably low. In order to adopt this method of reducing corrosion rates in industrial cooling systems, the calcium carbonate deposition associated with low Ryznar indices must be controlled. It has been shown that the use of a polymaleic acid results in negligible scaling rates at low Ryznar indices, and that corrosion rates still remain acceptable.

#### References

- 1 *W. F. Langelier*: J. Amer. Water Work Assoc., 28 (1936) 1500.
- 2 *J. W. Ryznar*: J. Amer. Water Work Assoc., 37 (1944) 472.
- 3 *M. A. Finan, A. Harris and A. Marshall*: NACE Corrosion '79 paper 204.
- 4 *F. Korte, D. Freitag, H. Geyer, W. Klein, A. G. Kraus and E. Lahaniatis*: Chemosphere, 1 (1978) 79.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Der Schweizerische Chemiker-Verband im Jahre 1979

Das abgelaufene Jahr verlief im gewohnten Rhythmus. Als besondere Merkmale sind die Durchführung des 7. *Internationalen Farbensymposiums*, die Wahl unseres Mitgliedes Prof. Dr. H. Zollinger zum Präsidenten der IUPAC und vor allem das Ableben unseres Ehrenpräsidenten Dr. Max Lüthi festzuhalten. – Doch nun zu den wichtigsten Begebenheiten.

#### Wintertagung und 60. Generalversammlung in Broc vom 23. Februar 1979

Es bedeutete eine angenehme Abwechslung, wieder einmal im Welschland zu tagen und sich mit den Problemen einer der bedeutendsten Schokoladenfabriken zu befassen. Die gebotenen Vorträge fanden grosses Interesse – sie sind in der CHIMIA 33 (1979) 166 voll abgedruckt worden. Es sei den Herren Referenten sowie der Firma NESTLÉ SA für ihre Bemühungen und für die gebotene Gastfreundschaft auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen.

#### 60. Generalversammlung – Verleihung des «Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes» 1978

In Abwesenheit des Berichterstatters leitete Prof. Dr. T. Gäumann die Verhandlungen (CHIMIA 33 [1979] 172). Für den zurücktretenden Dr. Jean Druet wurde das dem Verbands seit 1961 angehörende Mitglied Dr. P. Rhyner (CIBA-GEIGY) in den Vorstand gewählt. Auf diese Weise bleiben die guten Kontakte zur Basler Industrie auch in Zukunft gut. – Im Anschluss an die GV konnte Dr. J. Druet dem von unserer Spezialkommission (Vorsitz Prof. Dr. W. Simon, ETH-Z) auserkorenen Dr. H. E. van den Bergh (ETH-L) den «Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes» 1978 überreichen (Laudatio CHIMIA 33 [1979] 135).

#### 7. Internationales Farbensymposium in Interlaken, 24.–27. September 1979

Diese von Prof. Dr. H. Balli und seinem Komitee bestens vorbereitete Veranstaltung fand dank dem interessanten Programm eine besondere Anziehungskraft. Die Vorträge standen fast ausnahmslos auf hohem Niveau. (Die Hauptvorträge werden in den Heften 1–3 der CHIMIA 1980 abgedruckt). Die Diskussionen in und ausserhalb der Aula wurden eifrig genützt und die Möglichkeit, persönliche Kontakte zu pflegen von den über 300 Tagungsteilnehmern bestens wahrgenommen. Erwähnenswert mag auch die Teilnahme von 6 führenden Herren aus der Chemischen Industrie und Forschung der Volksrepublik China sein. Die «Söhne aus dem Lande der aufgehenden Sonne» nahmen sehr aufmerksam an den Vorträgen teil und besuchten anschliessend noch die ETH-Z und die Basler Chemiefabriken. – In der am Schluss der Tagung traditionell durchgeführten «Manöverkritik» des Komitees wurde einhellig festgestellt, dass sich unsere Erwartungen voll erfüllt hatten. Allen die zum guten Gelingen beigetragen hatten wurde der beste Dank ausgesprochen. In diesen Dank sei auch Herr U. Tschanz, der allzeit für uns bereite Abwart der Aula, eingeschlossen. – Unter den obgenannten Umständen ist es selbstverständlich, dass anlässlich der Manöverkritik beschlossen wurde, 1982 im süddeutschen Raum das 8. *Internationale Farbensymposium* durchzuführen. Berichte siehe CHIMIA 33 (1979) 338 und 429.

#### Bevorstehende Grossveranstaltungen

Um unsere Mitglieder und «zugewandten Orte» auch in Zukunft über die Fortschritte auf verschiedenen Fachgebieten zu orientieren, sind folgende Fachtagungen fest programmiert:

#### 2. Scheffold-Workshop 1980 Interlaken, 18./19. September

Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der organischen Chemie

#### 7. Internationales Makromolekulares Symposium 1981 Interlaken, 11./12. Juni

#### 8. ILMAC 1981 und 6. Schweizerisches Treffen für Chemie, Basel, 29. September/2. Oktober

Die Vorbereitungen für obgenannte Veranstaltungen sind zum Teil in vollem Gange oder im Anlauf. Schon heute sei festgehalten, dass viele aktuelle Probleme von hervorragenden Referenten erörtert werden.

#### Befreundete Organisationen

Prof. Dr. A. Dreiding, Uni-Z, versteht es ausgezeichnet, die Mitglieder des *Comité Suisse de la Chimie* zu mobilisieren. Dieses Gremium war Organisator der GV der IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), die vom 2./10. September 1979 in Davos stattfand. Ein bemerkenswertes Vortragsprogramm und der Tagungsort dürften dafür verantwortlich sein, dass sich eine Rekordteilnehmerzahl zur Tagung einfand (CHIMIA 33, 390 und 392).

Es darf für die Schweiz – und auch für uns – als besonderes Ereignis gewertet werden, dass unser Freund, Prof. Dr. H. Zollinger, ETH-Z, in Davos zum Präsidenten der IUPAC gewählt wurde. (CHIMIA 33 [1979] 293). Schon heute kann gesagt werden, dass diese Wahl auch für die IUPAC als Glückswahl bezeichnet werden kann. Dank dem klugen Verhandlungstalent ist es Herrn Zollinger schon in Davos gelungen, die beiden Chinesischen Delegationen (Volksrepublik China und Taiwan) friedlich an einem Tisch zu vereinigen – damit zeigend, dass auch die Wissenschaft zur Völkerverständigung beitragen kann (siehe CHIMIA 33 [1979] 427).

Über das «Comité» wird der Kontakt zur SNG gepflegt. Die Herren Professoren Dr. P. Schindler und Dr. E. Cherbuliez orientieren uns laufend über die dortigen Aktivitäten.

Die Herren Prof. Dr. W. Richarz, ETH-Z, Dr. J. Lüthi, Gebrüder Sulzer und der Berichterstatter haben den SchV an den offiziellen Anlässen der diesjährigen ACHEMA vertreten. Einmal mehr konnten sie die Wertschätzung, welche wir in diesem Gremium geniessen, feststellen.

Besonders gute Beziehungen verbinden uns mit den Verantwortlichen der *Schweizerischen Chemischen Gesellschaft*. Die Bestrebungen, unsere Aktivitäten zu koordinieren, stehen weiterhin im Raum – früher oder später werden diese Bemühungen Früchte tragen. Eine nächste Gelegenheit zur Zusammenarbeit bietet die bevorstehende 8. ILMAC, resp. das 6. Treffen.

#### CHIMIA

Während Prof. Dr. H. Nitschmann in bester Art und Weise den Teil «Forschung, Wissenschaft» betreut hat, hat uns mitten im Berichtsjahr der Betreuer des Teils «Praxis, Technik», Dr. M. Lüthi für immer verlassen. Wir dürfen es als Glücksfall bezeichnen, dass uns wiederum Dr. H. P. Stauffer spontan zu Hilfe kam. In seiner bewährt klugen Art führt er nun diesen Redaktionsteil. – Eine unter dem Vorsitz von Prof. Dr. T. Gäumann stehende Spezialkommission wird in enger Zusammenarbeit mit allen beteiligten Stellen – Redaktoren und BAG – CHIMIA-Probleme studieren und für die Zukunft unserer Fachzeitschrift notwendige Vorschläge machen.

Die Zusammenarbeit mit dem BAG-Verlag, d. h. mit den Herren H. Brunner und Ch. Müller sowie mit Frau Ch. Hirt klappte ausgezeichnet. Das Redaktionssekretariat wurde von den Damen Fräulein B. Köchli und Frau E. Remund betreut. Allen sei für ihren Einsatz gedankt.

Über den 33. Jahrgang liegen folgende statistische Angaben vor:

	1978	1979
Seitenzahl	520	482
Artikel total		
(Forschung, Wissenschaft und Praxis, Technik)	72	84
Autoreferate von Einzelvorträgen	27	29
Tagungsberichte	2	3
Buchbesprechungen	53	79

Wie jedes Jahr weist auch diesmal der Berichterstatter darauf hin, dass die uns sehr teuer zu stehende CHIMIA nur dann ihren Zweck erfüllen kann, wenn wir deren Inhalt so weit als möglich zur Kenntnis nehmen. Dabei sollten wir auch dem Inseratenteil – inkl. Leserdienst – unsere Aufmerksamkeit schenken. Die Bereitschaft, bei uns zu inserieren, steht und fällt mit dem Echo, das unsere Kunden erwarten dürfen und müssen. – In diesem Zusammenhang ein kurzes Wort zur neuen Zeitschrift SWISS CHEM, die vom früheren Chefredaktor der «Chemischen Rundschau», Dr. F. Wüst ins Leben gerufen wurde. Wir stehen mit diesem in gutem Kontakt und ohne Zweifel wirkt die Neuerscheinung anregend – auch wenn nicht unbedingt der gleiche Leserkreis angesprochen wird.

#### Sekretariat und Quästorat

Neben der Erledigung der normal laufenden Geschäfte waren unser bewährter Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg und unser Quästor W. Burri mit organisatorischen Arbeiten für das 7. Internationale Farbensymposium stark belastet. Sie erledigten die zusätzlichen Aufgaben in zuverlässiger Art – wofür ihnen unser Dank gebührt.

#### Mitgliederbestand

Wie schon im letzten Jahresbericht zu lesen ist, hat die Werbekampagne unseres Aktuars Paul Koller gute Früchte getragen. Es ist ihm gelungen, 89 neue Mitglieder zu gewinnen. Zu diesem Erfolg gratulieren wir herzlich und sind Paul Koller und seiner Frau Gemahlin dankbar dafür, dass sie ihre Bemühungen fortsetzen werden. Trotzdem appellieren wir an jedes Mitglied, uns neue Chemiker zuzuführen – es lohnt sich für alle Teile.

Die nachfolgende Statistik für zahleninteressierte Leser:

Mitgliederbestand am 1. 12. 78		1080
Eintritte	82	
Austritte		32
Todesfälle		4
Abgereist		1
	82	37
Zunahme		45
Mitgliederbestand 1. 12. 79		1125

Durch den Tod haben wir im Berichtsjahr zu unserem tiefen Bedauern folgende Freunde verloren:

Dr. Walter Hofmann	Oberwil/BL
René Läubli, dipl. Chem. HTL	Ebikon/LU
Dr. Max Lüthi, Ehrenpräsident	Burgdorf/BE
Prof. Dr. Gerold Schwarzenbach	Zürich

Besondere Lücken haben in unserem Kreis das Ableben unseres Ehrenpräsidenten Dr. Max Lüthi (Abschiedsworte CHIMIA 33 [1979] 359) und des vieljährigen Mitglieds der CHIMIA-Redaktionskommission – heute «Beratende Wissenschaftliche Mitarbeiter» – Prof. Dr. G. Schwarzenbach, hinterlassen. Wir sind unseren verstorbenen Freunden zu besonderem Dank verpflichtet.

#### Ausblick und Dank

Wie aus den vorliegenden Ausführungen hervorgeht, können wir mit Optimismus in die Zukunft blicken. Dass dem so ist, verdanken wir nicht nur unseren Mitarbeitern auf allen Gebieten

unserer Aktivitäten, sondern auch all den Mitgliedern, die uns Gefolgschaft leisten. Jeder von ihnen hat sein bestes zum Gelingen beigetragen und ist sicher bereit, dies auch in Zukunft zu tun.

Es ist eine Freude, unter solchen Umständen an der Spitze des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu stehen.

Feldbrunnen, Dezember 1979

Ihr Präsident:

Dr. Max Rutishauser

#### Wintertagung und Generalversammlung 1980

Freitag, 15. Februar 1980 in den Chemischen Instituten der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 100.

Beginn: 10.30 Uhr

- Allgemeine Orientierung über die Forschungsrichtungen an den einzelnen Instituten
- Referate über bestimmte Forschungsprojekte
- Führung durch die Chemischen Institute

Lunch in der Kantine der Institute. Im Rahmen der Wintertagung findet auch die Generalversammlung des Verbandes statt.

Den Mitgliedern des SchV wird eine persönliche Einladung mit näheren Angaben zugestellt.

Auch Nicht-Mitglieder sind gerne willkommen und mögen sich bitte wenden an das Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Posthof Riesbach, Höschgasse 53, CH-8008 Zürich, Tel. 01 329069.

#### Neue Mitglieder

Ackermann Hans, Dr. phil. Chemiker, Bierastrasse 15, 4103 Bottmingen

Artz Klaus, Dr. phil. II, Chemiker, Ahornstrasse 3, 4132 Muttenz

Lenoir John H., Dr. Chem., 34, Av. Général Guisan, 1700 Fribourg

Meyer Felix, Dr. ing. chem. ETH, 29, Av. de la Sallaz, 1010 Lausanne

Skrabal Peter, Dipl. Chem., Dr. rer. nat., ETH-Zentrum, 8092 Zürich

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

#### Chronik

##### Ehrungen – Ernennungen

Universität Zürich. Prof. Dr. Walter Kündig wurde zum Ordinarius ad personam für Experimentalphysik ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. rer. nat. Gernot Kostorz, zurzeit wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart wurde zum ordentlichen Professor für Physik ernannt.

Technikum Winterthur Ingenieurschule. Auf Anfang des laufenden Wintersemesters hat der Regierungsrat des Kantons Zürich zwei neue Chemie-Dozenten gewählt:

Dr. rer. nat. Urs Michel (geb. 1944) als Hauptlehrer für organische Chemie.

Dr. sc. techn., Dipl. Ing. Heinz B. Winzeler (geb. 1945) als Hauptlehrer für chemische Verfahrenstechnik.

#### Veranstaltungen

##### Inland

Berner Chemische Gesellschaft. 6. Februar 1980: Prof. Dr. R. Bachofen (Institut für Pflanzenbiologie, Universität Zürich), Photosynthese – strukturelle Grundlagen und Mechanismen. (Um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

*Société Vaudoise des Sciences Naturelles.* 23. Januar 1980: Prof. Gregory R. Choppin (University of Florida, Tallahassee), Practical and Basic Problems in Disposal of Wastes from Nuclear Reactors. – 6. Februar 1980: Prof. Malcom L.H. Green (University of Oxford), Highly Reactive, Electron-Rich Organotransition Metal Compounds. – 20. Februar 1980: Prof. Jacques Villermaux (Directeur, laboratoire des Sciences du Génie chimique, Ecole Nationale Supérieure des Industries chimiques CNRS – Nancy), Modèles représentatifs de l'évolution d'un fluide réactif: les concepts de macromélange et de micromélange dans les réacteurs continus. (Jeweils um 17.30 Uhr Auditoire 4, Centre EST, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1024 Ecublens).

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 23. Januar 1980: Prof. Dr. Susanne Peyerimhoff (Institut für Theoretische Chemie, Universität Bonn, D-5300 Bonn), Ab-initio Berechnungen von Elektronenspektren: Intensität und Schwingungsstruktur. – 30. Januar 1980: Prof. Dr. R. Hoppe (Institut für Anorganische und Analytische Chemie 1, Justus-Liebig Universität, D-6300 Gießen), Idee und Erfahrung, Glaube und Irrtum – Beispiele aus der Anorganischen Festkörperchemie. – 6. Februar 1980: Prof. Dr. K. Weissmerl (Hoechst AG, D-6230 Frankfurt 80), Perspektiven der Energie- und Rohstoffsicherung und ihre Auswirkung auf die Chemie. – 13. Februar 1980: Prof. Dr. J.D. Dunitz (Organische Chemie der ETH-Z, Universitätstrasse 6, 8092 Zürich), Chemische Reaktionswege aus Kristallstrukturdaten. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D2 des Chemiealtbaus der ETH, Universitätstrasse 6, 8092 Zürich.)

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.* 24. Januar 1980: G. Mühlebach (Cliché + Litho AG, Zürich), Wo steht die Reproduktionstechnik heute? – 7. Februar 1980: Dr. habil. S. Dähne (Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin), Probleme der Laserimpulsfluorimetrie spektraler Sensibilisatoren. (Um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26.)

*Basler Chemische Gesellschaft.* 31. Januar 1980: Prof. Dr. M. Julia (Ecole Supérieure, Paris), Vinylic and Allylic Sulphones and their Use in Organic Synthesis. – 7. Februar 1980: Prof. Dr. K. Weissmerl (Hoechst AG, Frankfurt a. M.), Perspektiven der Energie- und Rohstoffsicherung und ihre Auswirkung auf die Chemie. (Jeweils um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel).

*Chemische Gesellschaft Fribourg.* 15. Januar 1980: PD Dr. K. Müller (Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich), Aspekte der Molekül- und Elektronenstruktur aliphatischer Enamine. – 29. Januar 1980: Prof. Dr. R. Hoppe (Institut für Anorganische und Analytische Chemie I, Justus-Liebig-Universität, Giessen), Kleine Gruppen bei Metalloxiden. – 12. Februar 1980: Prof. Dr. P. Pino (Laboratorium für Technische Chemie, ETH Zürich), Isomeriephänomene in Kondensationspolymeren. (Jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Freiburg, Pérolles).

## Ausland

### Jahrestreffen 1980 der Verfahrens-Ingenieure

*Ort und Zeit:* Strassburg, 1. bis 3. Oktober 1980

*Veranstalter:* VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC)

*Vortragmeldung:* 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 Nutzenanwendung klar aufzeigen.

Grosses Interesse besteht auch an Übersichtsvorträgen. Sie sollen für Teilgebiete der Verfahrenstechnik den publizierten Stand der Technik zusammenfassen, kritisch bewerten und in einer benutzerfreundlichen Art darstellen. Es wird als selbstverständlich

vorausgesetzt, dass nicht nur über eigene Arbeiten berichtet wird. 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:* 15. Februar 1980

*Annahme der Vorträge:* Über die Annahme der Vorträge entscheidet ein Programmausschuss.

*Endgültiges Programm:* Mit dem Erscheinen des endgültigen Programms ist voraussichtlich im Juni 1980 zu rechnen.

Weitere Auskünfte über die Tagung erteilt die Geschäftsstelle der GVC.

Die Vortragsmeldungen 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

### Metal $\beta$ -Diketonates and Allied Derivatives

By R.C. Mehrotra, R. Bohra and D.P. Gaur. Academic Press, London/New York/San Francisco, 1978. VIII + 382 pages. £ 20.50

Die Chemie der Metallkomplexe von  $\beta$ -Diketonen sind Gegenstand sehr vieler Arbeiten. Seit der erstmaligen Synthese solcher Verbindungen 1887 und den klassischen strukturchemischen Arbeiten von Werner wurde das Gebiet in zunehmendem Masse intensiver in Breite und Tiefe bearbeitet. Das vorliegende Buch gibt eine kurzgefasste und prägnante Übersicht über diese Verbindungsklassen, wobei vor allem auf die wichtigen neueren Arbeiten eingegangen wird. Nach einer historisch interessanten Einführung werden in den folgenden fünf Kapiteln Metallkomplexe von  $\beta$ -Diketoderivaten mit Metall-Sauerstoff-, Metall-Kohlenstoff- und Metall-Schwefel-Bindung vorgestellt und deren Verwendung, zum Beispiel in der NMR-Spektroskopie, als Laser-Materialien und in der Stofftrennung diskutiert. (Die entsprechenden Stickstoffderivate, Diaza- $\beta$ -diketonate, sind in diesem Buch nicht behandelt, da dadurch der Rahmen dieser Monographie gesprengt würde.) In den einzelnen Stoffkapiteln wird auf die Synthese der Verbindungen, die Natur der Chelatbindung, die Reaktivität, die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften sowie die Strukturen eingegangen.

Angesichts der überwältigenden Fülle an Einzelarbeiten (1890 Literaturzitate sind verarbeitet) ist es das grosse Verdienst dieses Buches, die Grundmuster der Chemie dieser Metallkomplexe gut geordnet, leicht lesbar und deshalb sehr informativ herausgearbeitet zu haben. Der Band wird durch ein Autor- und Sachregister sinnvoll ergänzt.

R. Scheffold

### Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie

Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley †, W.M. Weigert † und E. Weise. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/New York 1977/78, 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage.

Band 13: Hormone bis Keramik, 736 Seiten, 211 Abb. und 196 Tabellen. DM 380,- (Subskriptionspreis)

Band 14: Keramische Farben bis Kork, 717 Seiten, 363 Abb. und 249 Tabellen. DM 380,- (Subskriptionspreis)

Band 15: Korrosion bis Lacke, 726 Seiten, 508 Abb. und 157 Tabellen. DM 425,- (Subskriptionspreis)

Band 16: Lagerwerkstoffe bis Milch, 735 Seiten, 323 Abb. und 191 Tabellen. Subskriptionspreis DM 425,-, endgültiger Preis DM 475,-

Seit dem Erscheinen der 3. Auflage sind ca. 2 Jahrzehnte vergangen, in denen die technische Chemie riesige Fortschritte gemacht hat. Veränderte Rohstofflage, Zwang zur Rationalisie-

rung, Erfordernisse des Umweltschutzes und Sicherheit führten zu neuen Produkten und verbesserten Arbeitstechniken, welche eine Neuauflage des «Ullmanns» notwendig machten. Die Stofffülle erzwang das Abwerfen von historischem Ballast. Die Gliederung des Stoffes wurde gestrafft und übersichtlich gestaltet. Sie erfolgt im wesentlichen nach folgendem Schema: Eigenschaften, Vorkommen, Rohstoffe, Herstellung, Qualität, Lagerung, Versand, Abwasser, Abgase, Verwendung, Toxikologie, wirtschaftliche Probleme sowie Literatur- und Patentregister. Den Problemen der Umweltbelastung, Betriebs- und Produktesicherheit wird besonders Rechnung getragen.

Die folgenden Stichworte des *Bandes 13* sind besonders erwähnenswert: Hormone (71 S.); Insektizide (65 S.); Hydrierung und Dehydrierung (13 S.); Isotope, Isotopentrennung (31 S.); Ionenaustauscher (68 S.); Katalyse (53 S.); Keramik (25 S.) und Kautschuk (129 S.).

Das Kapitel Kautschuk ist entsprechend seinem Umfang in die folgenden Abschnitte gegliedert und durch Spezialisten bearbeitet: Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, Kautschuk-Chemikalien und Zusatzstoffe, Verarbeitung, Regenerierung und Prüfung. Weiter findet der Leser Stichworte wie Hydroxy- und Ketocarbonsäuren; Isocyanate; Isopren; Hydrazin; Hydride; elektrische Isolierstoffe; Kaffee; Kaliumverbindungen; Kalk; Hustenmittel; Kationische- und Indigofarbstoffe.

*Band 14* wird durch zwei Themen, die in jüngster Zeit eine besondere und vermehrte Aktualität erfahren haben, dominiert: Kerntechnik (167 S.) sowie Kohle und Kohleveredlung (282 S.). Man erhält einen informativen Überblick unter spezieller Berücksichtigung physikalischer Grundlagen, verschiedener Reaktortypen, Brennstoffkreislauf mit Wiederaufbereitung und Entsorgung sowie der Kernfusion. Die Kohle als chemischer Rohstoff und Energieträger wird in die folgenden Abschnitte gegliedert: *Fischer-Tropsch-Synthese*, Gaserzeugung aus Kohle und Kohlenwasserstoffen, Kohlehydrierung sowie Schwelung und Verkokung von Braun- und Steinkohle. Im Abschnitt Gaserzeugung werden zusammen mit der Kohlevergasung auch alle anderen Verfahren zur Erzeugung von CO und synthetischem Erdgas berücksichtigt, u.a. Verfahren ausgehend von Erdölfractionen. Weitere Stichworte berücksichtigen Themen wie Klebstoffe und Dispersionen (42 S.); Kohlenstoff (57 S.); Kohlenwasserstoffe und ihre Trennung (62 S.) sowie keramische Farben; Ketene; Ketone; Kohlensäureester; Kobalt; Kohlendioxid; Kohlenmonoxid und Kork.

*Band 15* beinhaltet im wesentlichen die folgenden umfangreichen Stoffgebiete: Grundlagen und Erscheinungsformen der Korrosion sowie Korrosionsschutz (59 S.); Kristallographie, Kristalleigenschaften, Kristallzüchtung speziell von Einkristallen (45 S.); Kunststoffe (307 S.). In verschiedene Abschnitte gegliedert und durch zahlreiche Spezialisten bearbeitet findet der Leser die folgenden Themen: Bildungsreaktionen (Kinetik und Thermodynamik), Reaktionen und Struktur der Polymeren, Ordnungszustände, Zusätze und Hilfsstoffe, Einfärbung, Verarbeitung, Analyse, Gebrauchswertprüfung, Normierung, Verwendung und die Verwertung von Kunststoffabfällen. Den Spezialkunststoffen mit besonderen Eigenschaften sowie für elektrische Isolierstoffe sind gesonderte Kapitel vorbehalten. Mit Ausnahme der zuletzt genannten beiden Kapitel beschränken sich die Inhalte auf die *allgemeinen* Kunststoffeigenschaften und Verfahrensweisen, das heisst die ausführliche Besprechung spezieller Massenkunststoffe wie u.a. der Aminoplaste, Polyolefine, Polyester und Polyamide ist unter dem entsprechenden Stichwort in bereits erschienenen oder noch zu erscheinenden Bänden nachzuschlagen.

Es folgen Themen zur Gewinnung von Kupfer, Kupferlegierungen und Kupferverbindungen (100 S.) sowie zur Herstellung, Eigenschaften, Analyse und Anwendung der verschiedenen Lack- und Anstrichstoffe (137 S.). Entsprechend der Vielfalt dieses Arbeitsgebietes teilen sich 35 Spezialisten in die umfangreiche Aufgabe.

Im weiteren findet der Leser Themen wie Kunstleder; Künstlerfarben; Kresole einschliesslich der Xylenole.

*Band 16* beinhaltet als umfangreichste Themen die Lebensmitteltechnologie im allgemeinen sowie Konservierung, Zusatzstoffe und Lebensmittelverpackung im besonderen (78 S.), und die Technologie des Leders unter Berücksichtigung des Aufbaus der Haut, der Zusammensetzung des Leders, Lederarten, Gerbung, natürliche, synthetische und anorganische Gerbstoffe, Lederfärbung, Lederzurichtung und nicht zuletzt Umweltprobleme der Lederherstellung (68 S.). Aus den Forschungslaboratorien der Siemens AG stammt ein Beitrag über Lasertypen und deren Anwendung in der Forschung, Messtechnik, Materialbearbeitung, Nachrichtentechnik, Datenverarbeitung und Medizin. Speziell anwendungsorientiert erfolgt die Behandlung der Themen: Anorganische Leuchtstoffe; Lösemittel; Margarine und Backfette; Lagerwerkstoffe; Herstellung und Anwendung von Mikrokapseln; Lötten und Lote; Materialschutz u.a. von Leder, Textilien, Klebstoffe und Lacke gegen Verderb durch Mikroorganismen sowie Oberflächenveredlung der Metalle.

Weitere Stichworte sind Lecithin; Leukoküpenfarbstoffester; Lignin; Lithium und Lithiumverbindungen; Magnesium sowie dessen Legierungen und Verbindungen; Magnesium-Organische Verbindungen; Magnetische Informationsträger; Magnetische Werkstoffe; Maleinsäure; Malonsäure und Derivate; Mangan und Manganverbindungen; Melamin; Membranen; Metallkomplexfarbstoffe; Metallkunde; Metallorganische Verbindungen; Methacrylsäure und deren Derivate; Methanol; Methin-farbstoffe; Methan; Methylamine; Mikroskopierfarbstoffe und abschliessend Milch und Milchprodukte.

Alle Bände präsentieren sich dem Leser in gepflegter und übersichtlicher Aufmachung. Die Literaturangaben beschränken sich im allgemeinen auf die letzten 25–30 Jahre, wobei Quellen bis und mit 1977 berücksichtigt werden.

H. Kühne

### A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry

By A. F. Williams. 144 figs., 17 tab., XII + 316 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York, 1979. Cloth DM 98,-.

Molekülorbitaltheorie soll als ordnendes Prinzip gebraucht werden, um verschiedenste Aspekte – Verbindungen, Reaktionen, empirische Modelle, physikalisch-chemische Methoden – der anorganischen Chemie unter einen Hut zu bringen. Das ist eines der erklärten Hauptziele des vorliegenden Buches.

Im ersten Kapitel «Quantum Mechanics and Atomic Theory» (38 Seiten) werden einige Grundbegriffe der Quantenchemie und chemischen Gruppentheorie kurz eingeführt. Das Prinzip der L.C.A.O.-M.O. Methode wird im 2. Kapitel «Simple Molecular Orbital Theory» (27 Seiten) veranschaulicht. Kapitel 3 «Structural Applications of Molecular Orbital Theory» (66 Seiten) enthält qualitative Diskussionen der elektronischen Struktur verschiedener ausgewählter anorganischer Verbindungsklassen. Der Titel entspricht dem Inhalt des Kapitels wenig. Kapitel 4 «Electronic Spectra and Magnetic Properties of Inorganic Compounds» (27 Seiten) ist vorwiegend deskriptiv. Wer hier eine kritische Würdigung von MO-Methoden erwartet, welche zur Interpretation spektroskopischer und magnetischer Eigenschaften anorganischer Verbindungen gebraucht werden, wird enttäuscht. Kapitel 5 «Alternative Methods and Concepts» (43 Seiten) behandelt in einem ersten Abschnitt «alternative Models of Chemical Bonding», dann wird auf knapp 8 Seiten der Gebrauch von Thermodynamik in der anorganischen Chemie abgehandelt, und im dritten Abschnitt wird versucht, gebräuchliche und nützliche Konzepte wie «Elektronegativität», «harte» und «weiche» Säuren, «Oxidationszahl» in den Zusammenhang der MO-Theorie zu stellen. Kapitel 6 «Mechanisms and Reactivity» (48 Seiten) ist ein Lichtblick. Im Kapitel 7 «Descriptive Chemistry» (32 Seiten) die Abschnitte «Overlap» und «Orbital Energy» zu finden, ist überraschend. Im letzten Kapitel 8 «Physical and Spectroscopic Methods» werden auf 19 Seiten zehn in der anorganischen Chemie verwendete physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden kurz erwähnt.

Die Darstellung des Materials ist zu heterogen, um ein ordnendes Prinzip klar erkennen zu lassen.

H. U. Güdel

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### $a_w$ -Wert-Messung als Qualitätsmerkmal von Lebensmitteln

Die Wasseraktivitätsmessung ( $a_w$ -Wert) von Fleisch- und Wurstwaren, Käse, Saucen und Pasten, Back- und Zuckerwaren, Trocken- und Halbtrockenprodukte war bis vor wenigen Wochen noch recht kompliziert und aufwendig. Jetzt aber schlicht und einfach. *Novasina* als bedeutendster schweizerischer Hersteller von Feuchte- und Temperaturmessgeräten kann jetzt eine echte Problemlösung anbieten.

*Das Verfahren ist einfach:*

Eine Probe des Messgutes wird bei stabilisierter Temperatur in einer Messkammer dicht eingeschlossen. Die Feuchte der in der Messkammer verbliebenen Luft (rel. Luftfeuchte) kommt dann ins Gleichgewicht mit der Feuchte des Messgutes ( $a_w$ -Wert). Der ebenfalls in der Messkammer befindliche elektronische Feuchtefühler von *Novasina* erfasst diese (Luft-)Gleichgewichtsfeuchte und damit den  $a_w$ -Wert, das Messgerät registriert ihn und zeigt ihn an. *Gleichzeitig* können bis zu 3 Proben in einer thermostatisierten Messbox ausgemessen werden. Die Messwerte werden direkt als  $a_w$ -Wert zwischen 0,20 und 1,00 auf der Digital-Anzeige angezeigt und mit dem tintenlosen 6-Kanal-Schreiber registriert.



$a_w$ -Wert Messstation EEJ und Thermostatisierbox 4-TEBO für die gleichzeitige Messung von 3 Feuchte- und 3 Temperatur-Messwerten

Die wesentlichen Vorteile des *Novasina*-Messsystemes sind:

- in kurzer Zeit Messergebnis direkt in  $a_w$ -Wert-Einheiten
- keine spezielle Vorbehandlung des Messgutes
- einfache Handhabung, praktisch keine Wartung
- das Messergebnis ist weitgehend unbeeinflusst von Fremdparametern (z. B. Umgebungstemperatur)

- einfache Kontrolle der Messgenauigkeit des Feuchtefühlers mit den *Novasina*-Feuchtequellen
- hohe Registrierbereichsauflösung dank der wählbaren 5fach-Dehnung
- frei wählbarer Registrierbereichsanfang (bei Dehnung)
- automatische Messstellenfortschaltung alle 6 Sek.
- Konstanttemperatur einstellbar, hohe Regelgenauigkeit
- geringer Platzbedarf für die gesamte Anlage

*Modell-Übersicht:*

*EEJ-3/BAG* Messgerät mit 3 Messgeber-eingängen für die Anzeige und Registrierung von 3 Feuchte- und 3 Temperatur-Messwerten. Eingebauter Temperaturregler BAG für Thermostatisier-Box 4-TEBO.

*EEJ-6/2 BAG* Messgerät mit 6 Messgeber-eingängen für die Anzeige und Registrierung von 6 Feuchte- oder 6 Temperatur-Messwerten. 2 eingebaute Temperaturregler für 2 Thermostatisier-Boxen 4-TEBO. 4-TEBO Thermostatisier-Box für 3 Messgeber und 1 Platz für Vorthermostatisierung der Messgeber

Sind Thermostatisiereinrichtungen schon vorhanden, kann die Anlage auch ohne Temperaturregler BAG und Klima-Box 4-TEBO geliefert werden.

Leserdienst 22

### Glaskapillarenziehmaschine (GCDM)

Die Herstellung von Glaskapillarsäulen im eigenen Labor findet immer weitere Verbreitung. Um eine effiziente Vorbehandlung der rohen Glaskapillaren zu ermöglichen sind lange Stücke erwünscht. In Zusammenarbeit mit Prof. *K. Grob* und *H. J. Jäggi* haben wir eine neue Glaskapillarenziehmaschine «GCDM» entwickelt.

Dieses neue Gerät erlaubt die Produktion langer Kapillaren (bis 200 m) aus Weich- oder Borosilikatglas. Die mögliche hohe Ziehgeschwindigkeit von bis zu 60 m/Std., kontinuierlich einstellbare Ziehverhältnisse von 10 bis 1000, elektronisch gesteuerten Stoss-, Zieh- und Aufwickelmotoren mit digital wählbaren linearen Geschwindigkeiten sowie der temperaturregulierte Spezialofen geben dem Benutzer maximale Flexibilität. Die Überwachung der Kapillarenproduktion mit eingebauter Alarm- und Abschalteneinrichtung erhöhen die Benutzerfreundlichkeit weiter. Als Option bieten wir eine kontinuierliche Messung



des Aussendurchmessers der gezogenen Kapillare an. Die Registration dieser Messung auf einem potentiometrischen Schreiber gibt dem Benutzer eine sofortige Übersicht über die mechanische Qualität seiner gezogenen Kapillare. Damit fällt die aufwendige mechanische Kontrolle der fertigen Kapillare dahin und Unregelmäßigkeiten beim Ziehvorgang (nicht optimale Arbeitsweise) werden einfach erkannt und können sofort korrigiert werden.

Leserdienst 23

### Neues rechnendes UV-Sichtbar-Spektralphotometer DU-8 von Beckman

Ein neues rechnendes UV-Sichtbar-Spektralphotometer, Modell DU-8, das die Leistungsfähigkeit eines Mikrocomputers mit einer erhöhten photometrischen Empfindlichkeit kombiniert, wurde von Beckman Instruments vorgestellt. Der im DU-8 eingebaute Mikrocomputer kann auch die schwierigsten Messaufgaben im Industrielabor innerhalb weniger Minuten problemlos verarbeiten. Das DU-8 wurde speziell zur Aufnahme einer Vielzahl kompletter Zusätze konzipiert, die durch entsprechende Einschubmodule Compusets - Programmkassetten mit Anwendungssoftware - gesteuert werden.

Das DU-8 kann bis zu neun komplette Anwenderprogramme zum späteren Abruf automatisch abspeichern. Nach Eingabe der Betriebsparameter durch den Anwender stellt das DU-8 sämtliche Geräteparameter auf, berechnet die Messwerte



und dokumentiert das Endergebnis auf einem eingebauten alphanumerischen Drucker und/oder einem Digital-Plotter.

Der Drucker druckt eine Reihe von Fragen aus, die der Benutzer über die Tastatur beantwortet. Die Antworten werden dann neben den Fragen ausgedruckt, wobei die Inbetriebnahme-Bedingungen automatisch protokolliert werden. Später listet der Drucker diese Analysenparameter aus dem DU-8-Speicher auf. Das DU-8 liefert auch die Digitalanzeige der Extinktion, Transmission, Konzentration, Wellenlänge und Betriebsart.

Der eingebaute Mikrocomputer ermöglicht es dem Anwender, die abgespeicherten Programme zehnmal so schnell wie üblich durchzuführen. Dazu genügt es, die Proben in das Gerät einzugeben, das gewünschte Programm abzurufen und die «RUN»-Taste zu drücken. Die abgespeicherten Programme sind vorübergehend oder dauerhaft problemlos modifizierbar.

Durch den Einsatz des jeweiligen Computers für jede spezifische Messaufgabe entfällt die komplizierte Programmierung, und die Datenverarbeitung beschränkt sich auf die Bedienung einiger Drucktasten. Die vorprogrammierten Compusets enthalten die Bedienungshinweise zur fehlerfreien Inbetriebnahme.

Ein «Diagnostik»-Compuset kontrolliert den Elektronikteil des DU-8. Innerhalb weniger Sekunden wird die Funktionstüchtigkeit des Gerätes überprüft und jegliche eventuelle Panne lokalisiert, wodurch die Geräteausfallzeit sowie die Reparaturkosten auf ein Minimum reduziert werden. Das DU-8 bietet ein zehnfach besseres Signal/Rausch-Verhältnis als bei vergleichbaren, handelsüblichen UV-Sichtbar-Spektrophotometern. Daraus resultieren extrem hohe Messempfindlichkeit und verbesserte Linearität, die präzise und genaue Messungen bei hohen sowie niedrigen Extinktionswerten gewährleisten. Dank diesem hohen S/R-Verhältnis lassen sich auch die geringsten Extinktionsänderungen problemlos ermitteln.

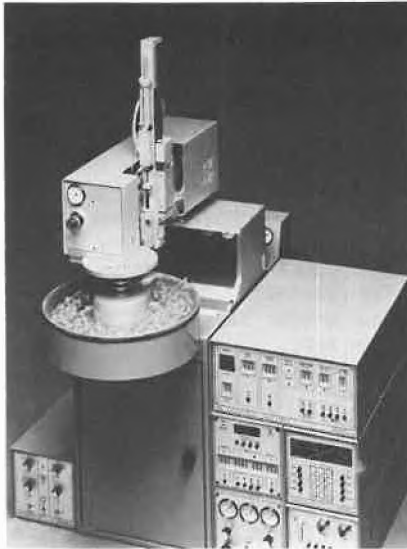
Das DU-8 misst 115,6 × 67,3 × 45,1 cm und wiegt 87 kg.

**Leserdienst 24**

### Automatischer Probengeber HS 250

Der Probengeber HS 250 wird für die automatische Analyse von gasförmigen Proben (head space) eingesetzt. In Kombination mit den Gaschromatographen der Modellreihen 2000 und 4000 von Carlo Erba wird dieser Probengeber für die Bestimmung flüchtiger Komponenten aus komplexer Matrix eingesetzt. Sei es die Analyse des Blutalkoholgehaltes, die Zusammensetzung der Monomeren in Kunststoffen, flüchtige Spurenkomponenten in Abwässern oder Lösungsmitteln in Arzneimitteln, die head space Technik erlaubt die genaue und saubere Ermittlung der Konzentration von flüchtigen Komponenten.

Die Vorteile der head space Technik sind offensichtlich: Nur flüchtige Substanzen werden in das chromatographische System eingebracht und demzufolge ist keine Verunreinigung des chromatographischen Systems mit hochsiedenden Komponenten möglich.



Der Probengeber HS 250 ermöglicht die vollautomatische head space Analyse von bis zu 40 Proben ohne Bedienungseingriffe. Die gesamte Einheit ist kompakt aufgebaut und enthält alle notwendigen Kontroll- und Heizelemente. Durch die digitale Eingabe der Analysenparameter und die moderne Kontrollelektronik können alle Parameter mit grösster Reproduzierbarkeit eingegeben werden und zu jedem späteren Zeitpunkt genau wiederholt werden. Damit ist Gewähr geboten, dass einmal optimierte Analysensysteme beliebig oft wieder reproduziert werden können.

Das moderne elektro-pneumatische System der Probenaufnahme und Injektion ermöglicht kontaminationsfreie Analysen von Proben, indem mehrere Spülzyklen eingeschaltet werden können. Dieses System ist ebenfalls für die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit von Analysenergebnissen verantwortlich.

Der Einsatz des Probengebers HS 250 erhöht die Kapazität des analytischen Labors und ermöglicht die routinemässige Bearbeitung weiterer chromatographischer Probleme.

**Leserdienst 25**

### Lochstreifen oder Magnetband ?

Das Modell 2100 von Penny & Giles registriert ANSI/ECMA-kompatibel auf 3-M DC 300A Datenkassetten.

Die autonome Schreib- und Lesestation mit einer Speicherkapazität bis zu 3.2M Byte pro Kassette ersetzt Lochstreifenstanzer und Leser sehr wirkungsvoll, fasst doch eine einzige Kassette den Dateninhalt von 26 Papierspulen von je 300 m Länge. Das Gerät verfügt über automatische Forma-

tionierung und erlaubt einen raschen Zugriff auf jedes einzelne der über 400 möglichen Files.

Mit Doppel-Pufferspeichern ausgerüstet erreicht es Transferraten bis zu 9600 Baud. Standard Schnittstellen sind EIA RS 232-C (voll duplex) und TTY 20mA (halb- und voll duplex), die simultan oder getrennt, je als Ein- und Ausgang verwendet werden können. Das Modell 2100 kann als Tisch- oder Rackversion für eine Speicherkapazität von 6, 13 oder 26 MBit pro Kassette geliefert werden und wahlfrei mit CRC-Fehlererkennung, Parallel E/A, manueller Bedienung und einer zweiten EIA/TTY-Schnittstelle ausgerüstet werden.

**Leserdienst 26**

### H<sub>2</sub> Sensor

Die Verwendung von Wasserstoff als Trägergas in der Kapillar-Gaschromatographie wird vielerorts aus Sicherheitsgründen abgelehnt. Die grösste Explosionsgefahr für Luft/Wasserstoffgemische besteht nun aber gerade im Ofen des Gaschromatographen. Dort ist die Gefahr des Auftretens eines Leckes am grössten, infolge des kleinen Volumens kann die Explosionsgrenze von 4% H<sub>2</sub> in Luft ohne weiteres erreicht werden und eine spontane Zündung beim Einschalten der Heizelemente erfolgen.

Es ist jetzt gelungen ein Gerät zu schaffen, das die Ofenatmosphäre ständig überwacht und beim Überschreiten eines vorgegebenen Schwellwertes einen Alarm auslöst, sowie sofort Sicherheitsmassnahmen treffen kann (Unterbrechen der H<sub>2</sub>-Zufuhr, Abschalten der Ofenheizung).

Der H<sub>2</sub> Sensor besteht aus einem temperaturstabilisierten Fühler der durch den Überdruck innerhalb des Gaschromatographen mit Ofenluft durchspült wird und einer «solid state» Elektronik. Die Nachweisgrenze des Sensors liegt bei 0.5% H<sub>2</sub>. Die Stabilität der Elektronik und der Messeinheit ist derart, dass eine Überprüfung der Eichung in einjährigen Intervallen vorgenommen werden muss. Zur weiteren Erhöhung der Sicherheit ist die elektronische Einheit mit einer technischen Überwachung versehen, die einen eigenen Alarm bei technischen Störungen auslöst.

**Leserdienst 27**

### Lichtstarker Spektrograph mit höchster Streulichtunterdrückung

Der neue Triplespektrograph DL 203 wurde speziell für die Echtzeit-Spektroskopie mit Vidicon- und Reticon-Detektoren entwickelt, insbesondere für Anwendungen bei welchen extrem kleine Streulichtanteile gefordert werden. Die Streulichtunterdrückung dieses dreistufigen, mit holographischen Gittern ausgerüsteten Spektrographen liegt demzufolge auch in der Grössenordnung von 10<sup>-4</sup>.

Zusammen mit einem optischen Multi-channelanalyser, z.B. dem OMA-System von der Firma Princeton Applied Research, werden in kürzester Messzeit wesentlich bessere Signal/Rauschverhältnisse erzielt, als es mit dem herkömmlichen, langsamen Abfahren eines Spektrums möglich

ist. Da die Helligkeitswerte kontinuierlich über den ganzen zu beobachtenden Spektralbereich erfasst und Veränderungen an der Probe in Echtzeit untersucht werden können, eignet sich die Methode ideal für Raman, kinetische Studien und Untersuchungen an sich zersetzenden Stoffen.

Dispersion und Auflösung lassen sich am DL 203 rasch und ohne mechanischen Eingriff verstellen, ausserdem bietet die Instruments S.A. einen kompletten Zubehörsatz, sowie als Option Schrittmotorantrieb und Computerkompatibilität an.

Leserdienst 30

## Varian – 20 Jahre in der Schweiz

Dies war der Anlass für die Varian AG, Zug, ein grosses Jubiläums-Symposium in Basel zu veranstalten. Der Einladung waren dann auch über 200 Gäste aus mehreren Ländern gefolgt, die an dem ganztägigen Chromatographie-Symposium teilnahmen (24. Okt. 1979); zum grossen Teil aber schon am Nachmittag vorher anreisen, um ein Gläschen auf das Wohl des Veranstalters zu leeren. Diese Gelegenheit wurde von vielen schon zu einem ersten Erfahrungsaustausch benutzt und man konnte schon einiges über «Chromatographie» hören. Die Veranstaltung fand in einem – dafür sehr geeigneten – Kongressraum der Mustermesse statt, der auch in einem Vorraum die Gelegenheit bot, eine kleine Geräteausstellung aufzunehmen. Von fachkundigen Mitarbeitern konnte man sich hier an den Geräten am Nachmittag bzw. Abend vorher ebenso eingehend informieren und beraten lassen wie am Tage des Symposiums vor Beginn, in den Pausen und nach Beendigung. Auch diese Gelegenheit wurde von den Teilnehmern reichlich genutzt.

Das Symposium selbst begann mit einem Vortrag von Herrn Dr. H. Kern, der einen Überblick über die 20 Jahre der Varian in der Schweiz gab. Erwähnenswert scheint noch, dass Herr Dr. Kern der einzige Vortragende des Veranstalters war. Alle anderen Referenten waren Gastredner, kamen aus der Schweiz, Österreich und der Bundesrepublik Deutschland und unterstrichen durch ihre Namen die Bedeutung dieser Veranstaltung. Zum Beginn seiner Rede ging der Vortragende darauf ein, dass Varian nicht nur die den meisten Anwesenden ausschliesslich bekannten Produkte (Geräte zur instrumentellen Analyse in der Chemie, wie z.B. Gas- und Flüssigchromatographen, NMR, MS, EPR, AA und UV-Spektralphotometer, sowie dazu gehörende kleinere und grössere Datensysteme) herstellt und vertreibt. Zu den weniger bekannten Produkten gehören z.B. Hochvakuumgeräte, Radarröhren, Klystrons und Linearbeschleuniger. Sodann waren Zahlen und Fakten zu hören, von denen hier nur einige wenige genannt werden sollen, die einen Einblick in die Bedeutung dieses Unternehmens geben. Insgesamt beschäftigt Varian in Europa heute über 1300 Mitarbeiter, besitzt 20 eigene europäische Tochtergesellschaften und Produktionsstätten – ebenfalls nur die europäischen – in Italien, der Bundesrepublik Deutschland und in Irland. Der von der Schweiz bearbeitete Raum umschliesst West- und Ost-

europa, den Nahen und Mittleren Osten, Indien, Pakistan sowie Afrika. Für das Jahr 1979 wird in Europa ein Umsatz von über 100 Mio. Dollar erwartet, was etwa 20% des Konzernumsatzes bedeutet.

Dr. Kern ging auf verschiedene Entwicklungsperioden des Hauses ein, gab einen Überblick über die Firmen, die von Varian übernommen wurden und gab der Hoffnung Ausdruck, dass die Entwicklung in den nächsten 20 Jahren ebenso erfolgreich verlaufen möge wie die gerade vergangene vergleichbare Zeitperiode. Dies sei nicht zuletzt auf die intensive Zusammenarbeit zwischen Varian und den vielen tausend Anwendern zurückzuführen.

Als erster Fachreferent des Tages ging danach Herr Dr. B. Wilhalm, Firmenich SA, Genf, auf die GC-MS Kopplung im Lichte der letzten 20 Jahre ein. Er führte dazu aus, dass R. S. Golka bereits 1959 die erste bekannte Arbeit über die GC-MS-Kopplung veröffentlicht hat (*Analytical Chemistry*, 31 [1959] 535).

Damals war die Gerätekombination noch einfach, die Massenauflösung aber sehr problematisch. Der Gasfluss betrug damals 60 ml He pro Min, wovon nur etwa 0,3%, also ca. 0,2 ml He/min in den MS gelangten. Die mühsame Auswertung geschah durch abphotographieren vom Bildschirm und anschliessendes Auszählen. Er leitete dann über zu den Entwicklungen in den letzten Jahren und führte aus, dass heute die meisten Gaschromatographen für eine Kopplung an ein Massenspektrometer vorgesehen sind. Heute ist es bereits möglich, die Maximalmenge des Substanzflusses in den MS zu überführen. Zum Schluss ging er noch auf die sog. offene Kopplung ein. Auch wurde darauf hingewiesen, dass trotz weltweiter Entwicklung auf diesem Gebiet und der heute vorhandenen hervorragenden Geräte nicht jedes Spektrum mit absoluter Sicherheit identifiziert werden kann. Der nächste Vortrag von Herrn Dr. A. Wehrli, Sandoz AG Basel, befasste sich mit einigen Aspekten der präparativen Säulen-Flüssigkeits-Chromatographie. Der Referent ging davon aus, dass die präparativen Säulen nicht die gleiche stürmische Entwicklung genommen haben wie andere Techniken, denn eine Säule kann entweder viel und dann relativ schlecht, oder wenig und dann relativ gut trennen. Danach ging er ausführlich auf das Problem der Dosierolumenüberladung und auf das Problem der Dosierkonzentrationsüberladung ein. Zu beiden Punkten erläuterte er anhand von

Dias ausführlich diese Problematik. Daraus ergab sich die Fragestellung, was man tun kann, um trotzdem grössere Mengen zu gewinnen. Als Lösung bietet sich ein grösserer Säulenquerschnitt oder die Säulenverlängerung an. Festgestellt wurde, dass bei etwa gleich hoher Trennstufenzahl die längere Säule Vorteile bietet. Als Fazit stellte Dr. Wehrli fest, dass der Durchmesser-Verbreiterung der Säulen der Vorzug zu geben sei. Auf jeden Fall sollten aber gut trennende Säulen Benutzung finden, da hier die Überladung wesentlich unkritischer ist und besser beobachtet werden kann.

Ein ebenfalls vielbeachtetes Referat von Prof. Dr. J. F. K. Huber, Universität Wien, mit dem Thema: Reaktionsdetektion – Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Selektivität – beendete den Vormittag, der durch ein gemeinsames Mittagessen, das von den Veranstaltern offeriert wurde, abgeschlossen wurde.

Die Entwicklung zur Verbesserung der Trennschärfe und Effektivität bei der Flüssigkeitschromatographie sieht Prof. Huber als abgeschlossen an, wenn nicht jemand eine neue Technik oder Methode entwickelt. Er sagte voraus, dass bei Verwendung noch kleinerer Teilchen als Säulenpackmaterial die Trennschärfe wieder nachlässt. Nach Prof. Huber ist die Analytik bei gewissen interessanten Gebieten wie der Lipid- oder Zucker-Chemiestehengeblieben. Der Grund dafür sind Probleme bei der Detektion und nicht bei der Trennung. Huber schlägt einen Reaktionsdetektor vor, der die Nachweisbarkeit von Fetten und Zuckern drastisch erhöht, ohne dabei die Auflösung signifikant zu verschlechtern. Einen breiten Raum des Vortrages nahm die Problematik der Mischsysteme d. h. der Durchmischung von Probe und Reagenz in einem Rohr bzw. einer gepackten Säule ein. So gab er einige Beispiele an, die auf dieses Problem eingingen. Etwa, dass eine 0,5 m lange Säule eines bestimmten Durchmessers, die mit 25  $\mu$  Teilchen gefüllt ist, durchaus keine gute Mischung erlaubt, während man etwa bei einer 100  $\times$  1 mm in der Säule eine optimale Mischung erreicht, wenn man sie mit 110  $\mu$  grossen Teilchen füllt. Kürzt man diese zweite Säule auf die Hälfte, wobei alle anderen Parameter beibehalten werden, erreicht man eine wieder deutlich schlechtere Mischung. Huber zeigte auch, dass durch Erhöhung der Temperatur im Reaktionsteil seines Detektors die Reaktionsgeschwindigkeit verringert wird. Dadurch bleibt die Auflösung erhalten. Er zeigte dies

am Beispiel von Metaboliten im Blut wo er durch eine Erhöhung der Temperatur in Reaktionsdetektor von 100 auf 140°C eine Reaktionszeitverkürzung von 20 min auf 1 min erreichte. Er wies darauf hin, dass dabei die Gefahr eines höheren Untergrundrauschens besteht, die jedoch bei optimaler Abstimmung vernachlässigbar ist. Bei optimaler Temperatur und Reagenzmischung sieht der Referent in der Reaktionsdetektion sehr optimistische Möglichkeiten in der Zukunft. Prof. Huber schloss seinen Vortrag mit der «provokatorischen» Frage, wann es einen Varian-Reaktionsdetektor geben wird?

Die Nachmittagsvorträge eröffnete Herr Z.S. Jardas von der Ciba-Geigy AG in Kaisten. Sein Thema: Bestimmung von Schadstoffspuren in der Luft. Sein Vortrag begann mit der Feststellung, dass das sog. «Man-Monitoring» heute die Methode der Wahl ist, weil damit die Umgebung des Menschen während eines kompletten Arbeitstages von tragbaren Geräten aufgezeichnet wird. Nachdem er darauf eingegangen war, was man unter Man-Monitoring versteht, ging er auf die Auswertung der von den tragbaren Geräten während eines Tages aufgenommenen Proben ein. Herr Jardas gab auch Beispiele aus seiner täglichen Praxis bekannt; wieweit dazu die GC herangezogen wird und welcher Aufwand dazu im Labor getrieben werden muss. Die unterschiedlichen Störfaktoren wurden ebenso angesprochen wie die benötigten Eichgase mit bekannten Konzentrationen. Den Abschluss dieses, auch wieder mit eindrucksvollen Dias garnierten, Vortrages bildeten statische und dynamische Systeme die zur Herstellung von Schadstoffkonzentrationen hergestellt werden. Die hierfür wichtigen Parameter wie Druck, Temperatur und Luftfeuchtigkeit wurden an mehreren Beispielen und Graphiken eingehend zur Diskussion gestellt. Den Abschluss der wissenschaftlichen Vortragsreihe bildete ein Referat, das Herr F. Weeke vom Max-Planck-Institut für Kohleforschung in Mülheim/Ruhr hielt (Autoren: G. Schomburg, H. Husmann und F. Weeke).

Thema: Gaschromatographie mit Glaskapillarsäulen – Beiträge zur Technik und Anwendung. Mit der Frage, warum im Verhältnis noch zu wenig mit Kapillarchromatographie gearbeitet wird, begann er sein Referat. Er ging dann auf die Möglichkeiten ein, die die Kapillaren eröffnen. Nach den Worten des Vortragenden bieten sie ein einfacheres, besseres und schnelleres Arbeiten. So habe er beispielsweise eine Analyse mit einer gepackten Säule in 34 min mit einer Kapillare dagegen die gleiche Probe in 7 min getrennt.

Dem Auditorium wurden dann – wieder mit vielen Beispielen und Dias untermauert – die verschiedenen Probeauftragetechniken erläutert: Split (wird zu ca. 90 % zum Aufgeben der Proben verwendet), splitlos, direkt und «on column». Herr Weeke ging

anschliessend auf den Stand der Säulentechnologie ein und zeigte als Beispiel einige Chromatogramme, die die Möglichkeiten der heutigen Technik verdeutlichten. Es wurden auch Chromatogramme von geleachten Säulen gezeigt sowie von Quarzkapillaren, die den letzten Stand der Technik darstellen sollen. Dabei stellte der Redner in Frage, ob alle in die Quarzpilaren gesetzten Erwartungen auch von dieser erfüllt werden können. Es schlossen sich Beispiele von Chromatogrammen an, die mit Borosilikatkapillaren getrennt wurden, die eine wesentlich höhere Temperaturbeständigkeit aufweisen. Wie man eine unbekannte Probe in zwei Teilströme splittet und dann mit zwei verschiedenen polaren Kapillaren Parallel-Chromatogramme erreicht, welche genügend Anhaltspunkte für

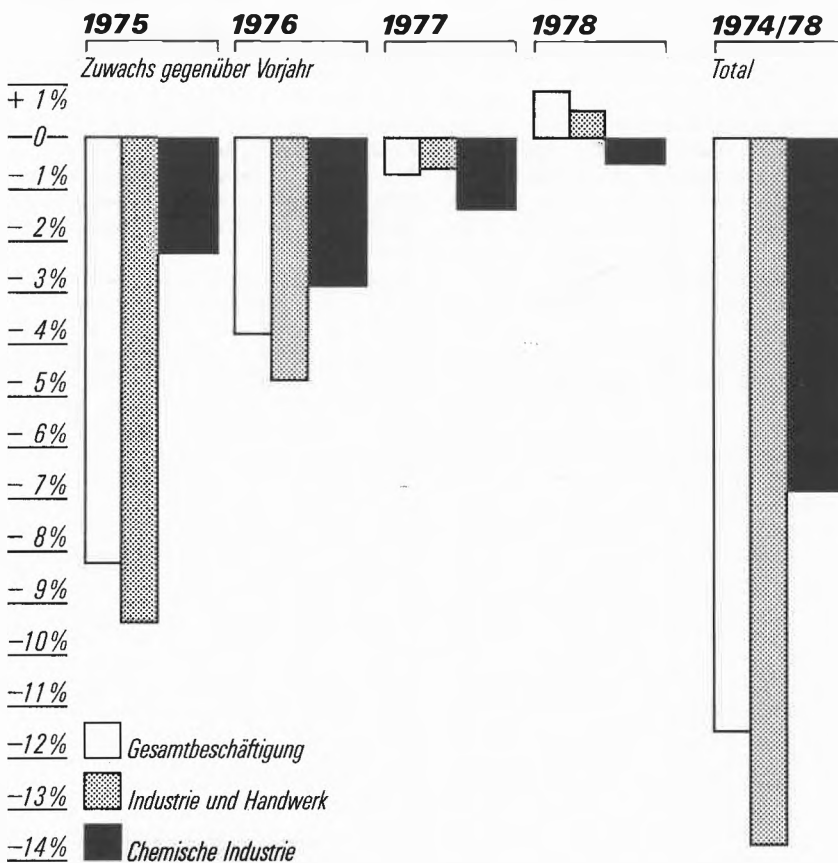
die eigentliche Interpretation geben, zeigte der Vortragende anhand eines automatischen Systems und an einigen weiteren Beispielen. Den Abschluss bildete ein Eingehen auf die Mehrsäulen-Chromatographie und die dadurch erreichte höhere Sicherheit bei der Identifizierung sehr schmaler Banden aus einer Vortrennung.

Nach Abschluss eines jeden Vortrages war ausreichend Zeit und Gelegenheit zur Diskussion mit den jeweiligen Vortragenden, was von dem Auditorium auch weitgehend genutzt wurde.

Die in interessierten Kreisen schon seit langem bekannten Varian-Seminare fanden in dieser Veranstaltung eine lobenswerte Ergänzung und werden auch in Zukunft, wenn auch nicht immer in diesem grossen Rahmen, vorgesetzt. R. S.

## Beschäftigung in Chemie und Gesamtwirtschaft

Der Beschäftigungsindex in Chemie, Industrie und Handwerk, Gesamtwirtschaft (3. Quartal 1966 = 100)



In den Jahren 1975, 1976 und 1977 mussten alle drei der hier betrachteten Bereiche mehr oder weniger starke Rückgänge in Kauf nehmen. Im Sektor Chemie ist der Beschäftigungsindex während des Konjunkturrückganges jedoch bedeutend stabiler geblieben als im Bereiche Industrie und Handwerk und in der Gesamtwirtschaft: In der Zeitspanne 1974/78 verzeichnete man im Sektor Chemie einen Rückgang von

6,9%, während die Abnahme bei der Gesamtbeschäftigung 11,5% und bei Industrie und Handwerk gar 13,7% betrug. Allerdings musste die Chemie im Jahre 1978 einen leichten Rückgang von 0,5% hinnehmen, während die Vergleichswerte für Industrie und Handwerk (+0,5%) und Gesamtbeschäftigung (+0,9%) bereits wieder positiv verliefen.

# Forschung, Wissenschaft



## 7. Internationales Farbensymposium

Vom 24. bis zum 27. September 1979 veranstaltete der Schweizerische Chemiker-Verband unter dem Patronat der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Basler Farbenfabriken das 7. Internationale Farbensymposium in Interlaken (Schweiz).

Eine zusammenfassende Übersicht über die 28 gebotenen kurzen Mitteilungen erschien im November-Heft der CHIMIA (33 [1979] 429–431). 6 der 7 gehaltenen Übersichtsreferate werden in extenso in CHIMIA abgedruckt. Zwei Referate sind bereits im Januar-Heft erschienen (C. F. Bernasconi, CHIMIA 34 [1980] 1–11 und E. V. Dehmlow, CHIMIA 34 [1980] 12–20). Das vorliegende Heft bringt das Referat von G. W. Gray. Drei weitere Referate werden folgen.

### Dyestuffs and Liquid Crystals\*

G. W. Gray\*\*

University of Hull, England

#### Abstract:

This review paper surveys the various modes whereby *electro-optical displays* using *liquid crystals* may be operated, and concentrates attention upon those displays in which *dichroic dyes* can be incorporated advantageously in the liquid crystal. The problems of finding dyes with suitable *order parameters*, *solubilities*, and *photochemical stabilities* are discussed in the context of extensive experimental work on *azo dyes* and *anthraquinone dyes*. Although very good displays can now be made using the best of such dyes, further research is needed before completely satisfactory dyes covering the yellow, the red and the blue colour ranges can be considered to be available.

#### Introduction

In recent years, liquid crystals have made a strong impact in the commercial world as a result of their application in electro-optical display devices [1], e.g. watches, desk calculators, instrument display panels, etc. The main reason for the success of these attractive liquid crystal displays lies in their extremely low power consumption, with a consequent long battery life for portable units.

One of the more recent developments in this field of work has been the use of dichroic dyes which are dis-

solved in the liquid crystal and provide a means of imparting colour contrast, as distinct from black and white contrast, to the display.

This article sets out to describe the current state of the art in relation to dye-liquid crystal displays.

#### a) Liquid Crystals

Organic solids which are composed of long, fairly rigid (rod-like) molecules frequently form a liquid crystal phase on being heated. This phase may then persist for a few degrees or for many tens of degrees before, at a higher temperature, the amorphous isotropic liquid is produced [2].

The reason for this behaviour is that even after the primary forces maintaining the order of the crystal lattice have been weakened by thermal effects, the rod-like molecules are able to retain a high degree of long range parallel order. Thus a fluid, but still extensively organised state or phase is produced, and so it becomes clear why such anisotropic fluids or ordered fluids have commonly become known as liquid crystals. The liquid crystal phases which may be produced from the solid crystal on heating may be of different types.

#### 1) Smectic liquid crystals

Here the molecules lie parallel to one another with their ends in line, forming layers. The situation is akin

\* Lecture presented at the 7th International Colour Symposium at Interlaken, Switzerland, September 1979

\*\* Professor G. W. Gray, Department of Chemistry, The University of Hull, Hull, HU6 7RX, England

to a layer crystal lattice except that, depending on the system, viscous flow is possible. This occurs with varying degrees of ease and involves the shear flow of layers or multiples of layers over one another.

The simplest form of the smectic phase is the smectic A phase in which the molecular centres of gravity within a given layer plane are disorganised, and on average the molecules are arranged with their long axes orthogonal to the layer planes. Some ten other polymorphic modifications of smectic phases are now recognised [3], but since these quite viscous and highly organised liquid crystal states are not of central importance to this article, we do not need to consider smectic liquid crystals any further here.

## 2) Nematic liquid crystals

These are formed either directly from a solid crystal or from a precursor smectic phase by heating. No layer arrangement is involved, and only a statistically parallel orientation of the long molecules persists in the highly fluid phase. The nematic order is illustrated in Fig. 1a. On heating to a higher temperature, the nematic phase passes to the isotropic liquid (Fig. 1b).

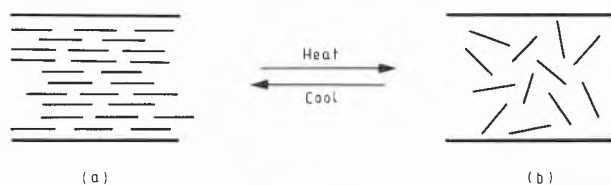


Fig. 1: Order-disorder situation at the nematic (a) to isotropic liquid (b) transition.

## 3) Cholesteric liquid crystals

When the compound consisting of rod-like molecules is optically active, a modified nematic phase called a cholesteric liquid crystal or a chiral nematic is formed on heating either the crystal or the precursor smectic phase.

A simple model to describe the molecular arrangement in this phase is illustrated in Fig. 2.

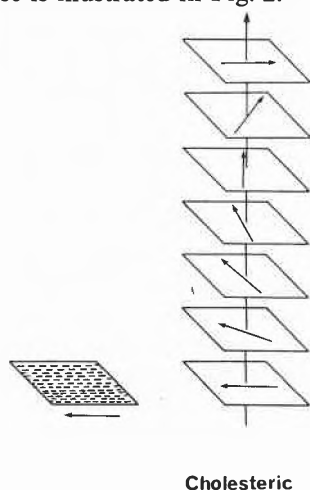


Fig. 2: A simple model for the molecular order in the cholesteric liquid crystal phase.

The structure can be envisaged as a stack of sheets. In each sheet, the order is the same as in a nematic liquid crystal, but on passing from sheet to sheet, the long axes of the molecules are progressively displaced through a small angle. For a given cholesteric system, this angle is always in a clockwise or an anticlockwise direction, dependent upon the rotatory sense for the chiral compound under observation. As a result, a helix (a twisted structure) is built up. The director for this phase is the helix axis, whereas for the nematic, the director, is the average direction of orientation of the long molecular axes at a given location in the phase. The cholesteric phase is still quite fluid, but considerably more viscous than a nematic.

This simple model explains many of the unique optical properties of cholesteric liquid crystals. For example, their enormously high optical rotatory power compared with that of ordinary chiral, organic, isotropic liquids is explained by the supramolecular helix of the structure. Also, if the pitch of the helix ( $P$ ) is such that the product of  $P$  and the refractive index ( $n$ ) corresponds to a wavelength in the visible range of the

$$\lambda = Pn \quad (\text{Equn 1})$$

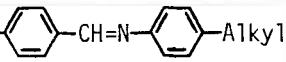
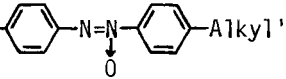
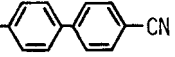

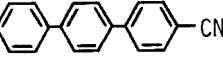
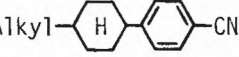
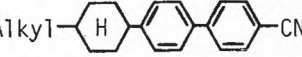
spectrum, then the selective Bragg-type reflection from the series of sheets will lead to the reflection of coloured light from the phase. The wavelength and colour of this light will moreover be temperature dependent, since the pitch of the helix will respond by changing with temperature.

The cholesteric phase is therefore a twisted version of the nematic phase, and this explains why, (i) the addition of a chiral solute to a nematic produces a long pitch cholesteric, and (ii) the admixture of equal amounts of two cholesteric phases formed from enantiomeric pairs of materials produces a nematic liquid crystal.

The cholesteric phase again passes direct to the isotropic liquid on being heated to some higher temperature.

However, it is not always necessary to heat a crystal before a nematic or cholesteric phase is produced. In an increasing number of cases pure compounds or eutectic mixtures of pure compounds are being discovered which exist as liquid crystals in the ambient temperature range [4]. That is, the crystal is formed only on cooling the liquid crystal below room temperature, and the resulting solid re-melts to the liquid crystal at a temperature below ambient. The work of organic chemists in producing highly pure room temperature liquid crystal materials which have excellent thermal, photochemical and electrochemical stabilities has indeed been the single, most important contributory factor to the escalation in commercial impact which liquid crystals have made in the last few years. Some examples of materials which give rise to wide range nematic mixtures are given in Table 1.

Table 1: Examples of nematogens from which mixtures with wide nematic ranges may be derived

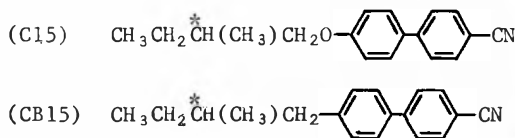
Compound Type	Comment
Alky10-  -Alky1	Schiff's bases; rather unstable; yellow
Alky10-  -Alky1'	Azoxy compounds; better stability, but not to U-V; yellow
Alky10-  -CN	Biphenyls and <i>p</i> -terphenyls; excellent stability; colourless
Alky1-  -CN	
Alky1-  -CN	
trans-Alky1-  -CN	Phenylcyclohexanes (PCH's) and Biphenylcyclohexanes (BiCH's); excellent stability; colourless
trans-Alky1-  -CN	

Examples of commercial mixtures belonging to the last two categories are:

Biphenyls/ E 7 C,  $-10^\circ$ ; N,  $60.5^\circ$ ; I  
*p*-terphenyls [4]: E 37 C,  $-9^\circ$ ; N,  $89^\circ$ ; I  
 Supplier: BDH Chemicals Limited, Poole, Dorset, England

PCH's/ ZLI 1291 C,  $-10^\circ$ ; N,  $107^\circ$ ; I  
 BiCH's [5]: ZLI 1253 C,  $-5^\circ$ ; N,  $67^\circ$ ; I  
 Supplier: E. Merck, Darmstadt, West Germany

The addition of a chiral 4-alkyloxy- or 4-alkyl-4'-cyano-biphenyl (see below) to any of the above commercial mixtures gives a cholesteric liquid crystal of pitch determined by the concentration of the chiral dopant.



e.g. 3% w/w CB15 in E7 gives  
 C,  $-10^\circ$ ; Ch,  $55^\circ$ ; I; Pitch =  $3\ \mu\text{m}$

### b) Electro-optical Displays

A liquid crystal, electro-optical display consists of a thin film of liquid crystal (6–20  $\mu\text{m}$  thick) contained between two glass plates whose inner surfaces carry a transparent coating of  $\text{SnO}_2$  or  $\text{In}_2\text{O}_3$  to function as electrodes and allow an electric field to be put across

the film. By suitable treatments\* of the electrode surfaces it is possible to control the alignment of the director in the liquid crystal so that in a nematic, for example, this lies either parallel to the electrode surfaces (homogeneous alignment) or orthogonal to the electrode surfaces (homeotropic alignment) and extends right through the thin film, giving a transparent "single crystal" or monodomain sample—see Fig. 3.

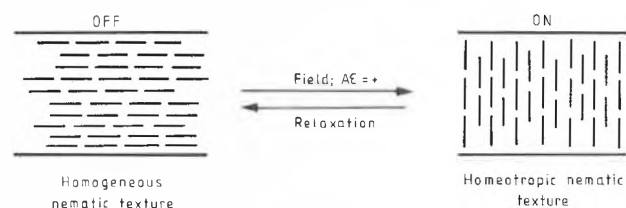


Fig. 3: Homogeneous (left) and homeotropic (right) alignments of a nematic liquid crystal film and one *Fréedericksz* mode of operating a liquid crystal display.

With reference to Fig. 3, let us now assume that the molecules represented by the lines are of positive dielectric anisotropy\*\*. Application of a field will

\* For example: (i) unidirectional rubbing with tissue, (ii) deposition of a thin film of polyvinyl alcohol and unidirectional rubbing with tissue, (iii) deposition of a thin film of a lipid such as lecithin, (iv) oblique evaporation of  $\text{SiO}$  ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ). Techniques (i) and (ii) give homogeneous alignment, technique (iii) gives homeotropic alignment, and technique (iv) gives homogeneous alignment at tilt angles from  $0^\circ$  to  $25^\circ$  determined by the angle of oblique evaporation.

\*\* This situation obtains when the permittivity along the long axis of the molecule ( $\epsilon_{\parallel}$ ) is greater than  $\epsilon_{\perp}$ , i.e.  $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = +ve$ . This occurs when the molecule has a strong terminal dipole lying along the long axis, e.g. in molecules carrying a terminal cyano group.

now turn the molecules away from a homogeneous alignment, as in Fig. 3 (left), and give a homeotropic alignment.

If the cells are contained between suitably oriented sheets of polariser, this electrically induced change in molecular orientation will dramatically change the optical characteristics of the film from birefringent and bright to black. On switching off the field, the nematic will relax back to the homogeneous alignment under the influence of a thin film of molecules (at the electrode surfaces) which maintain the homogeneous alignment even in the on state. Thus, an electro-optical shutter has been created.

It is now obvious that with a liquid crystal of negative dielectric anisotropy we could electrically switch the homeotropic alignment on the right of Fig. 3 to the homogeneous alignment on the left.

This describes the *Fréedericksz mode* of operation of a device, and again it is obvious that if parts of the display area can be selected for electrical stimulation, then we have a means of displaying information at will; e.g. letters, numbers, diagrams, etc.

The display mode which has proved itself to be most successful in commercial devices has however been the *Twisted Nematic mode*. It is not necessary to elaborate here upon the detail of its operation except to say that the thin film of nematic again has the homogeneous alignment, but the direction of alignment (the director) at the two electrodes is at right angles. The director therefore rotates through  $90^\circ$  across the thickness of the film which therefore has a quarter helical structure. The cell is again contained between crossed polarisers, the liquid crystal must be of positive  $\Delta\epsilon$ , and the field switches the alignment to homeotropic. Black information on a bright background or bright information on a black background can be displayed dependent upon the mutual orientation of the external polarisers; contrast is excellent. Rise and decay times of  $< 100$  ms at operating voltages in the 1.5 to 2 V range, with power consumption in the  $\mu$  watt range, can be readily achieved.

A disadvantage of these devices lies however in the need to use polarisers\*, and from this standpoint, the Cholesteric-nematic Phase Change display has attractions. For this display mode, we require a fairly long pitch cholesteric (e.g.  $4-5 \mu\text{m}$ ) of positive dielectric anisotropy. As in the other two cases, we are concerned with generating a field effect between conductively coated plates, and so the liquid crystal must be of high resistivity. As illustrated in Fig. 4 (A), the off-state of the cell involves a random arrangement of helical domains. This is the so-called focal-conic texture of the cholesteric phase, and it scatters light. On appli-

cation of a field, the helices gradually tip over and become more nearly parallel to the supporting plates. When a sufficiently large field is applied, the helices effectively unwind as the molecules of positive  $\Delta\epsilon$  align with their long axes parallel to the field. A homeotropic nematic alignment which is clear is therefore produced. Since we have gone from a scattering to a clear state, an electro-optical effect has been achieved *without* the use of polarisers. However, the contrast is not good, unless thick films are used, and when this is the case the threshold field is high.

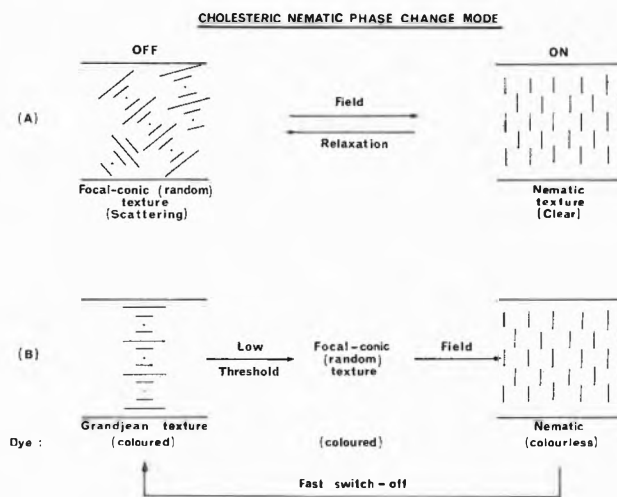


Fig. 4: Modes of operating the cholesteric-nematic phase change display and the effect of added dichroic dyes.

To overcome the poor contrast and permit the use of thinner films which can be operated at reasonably low fields, White and Taylor [6] first conceived the idea of dissolving a dichroic dye in the cholesteric liquid crystal. As illustrated in Fig. 4 (B), we commence in the off-state with the Grandjean texture. The molecules are aligned homogeneously at the electrode surfaces, and the helical axis is orthogonal to the plates. A dichroic dye consisting of elongated molecules is dissolved in the cholesteric. The dye molecules tend to align parallel to the host molecules of the cholesteric solvent, and therefore the incident unpolarised light will always have some component vector along the long axis of the dye molecule. The display will therefore be strongly coloured with the colour of the dye used. On application of a field, the helices first tip over at low threshold to give the focal-conic texture [the starting state in Fig. 4 (A)] which is also coloured. Eventually, as before, the homeotropic nematic texture is formed at a high enough field, and in this state the dye molecules are aligned perpendicular to the electrodes and parallel to the direction of propagation of the light. The cell is now colourless or very weakly coloured, and so a good contrast has been achieved without the use of polarisers.

On switching off, the chiral molecules regenerate the helical situation by random nucleation, and if fast

\* Polariser sheet leads to a loss in light intensity both for the reflective and the transmissive mode of operation. Also the polariser sheet is an expensive component which is difficult to affix externally to the cell.

switch off is used, the original *Grandjean* texture is restored.

The dye phase change display can therefore be operated from either the focal-conic or *Grandjean* textures and the parameters affecting [7] the electrically induced effect are:

$$E_c P = \pi^2 \sqrt{\frac{k_{22}}{\epsilon_0 \epsilon_a}} \quad (\text{Equn 2})$$

where  $E_c$  = the critical field,  $P$  = the helical pitch,  $\epsilon_a$  is the dielectric anisotropy,  $\epsilon_0$  is the permittivity of free space, and  $k_{22}$  is the twist elastic constant.

With strongly absorbing dyes which have a suitably high solubility in the liquid crystal host, good contrast can now be achieved (e.g. 10:1) in cells which are only 12  $\mu\text{m}$  thick and have a threshold voltage of around 5 V; moreover the viewing angles of the displays are excellent ( $\sim \pm 80^\circ$ ).

The quality of the device is of course determined by a number of factors and very important amongst these is the nature of the dye which is used. Before we go on to consider this aspect it should however be pointed out that features of cell design are also quite critical. For example, it is found that a surface treatment which induces the molecules to stand up at right angles very near to the electrode can be advantageous. The molecular arrangement in the cell is now as shown in Fig. 5; the changes which occur with increasing field are exactly as described in Fig. 4 (B). However, the on state of the cell is now uniformly clear, whereas with the homogeneous alignment [Fig. 4 (B)], a fuzzy or patchy on state is produced. This is probably caused by the residual, variable absorption arising from dye molecules trapped parallel to the surface in the few layers of cholesterogen molecules which retain the homogeneous alignment in the on state. With the arrangement in Fig. 5, the homeotropic alignment retained in the surface layers favours the nematic arrangement, and with decreasing field, the uniform colourless state persists until low values of V and the optically active state (Fig. 5) is regenerated spontaneously.

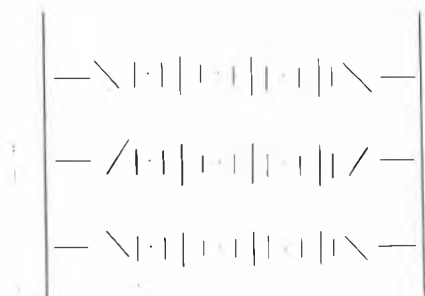


Fig. 5: Initial state of alignment of a cholesteric-nematic phase change display with a homeotropic alignment close to the surface;  $\epsilon_a$  is again positive.

It will be realised that the cholesteric-nematic phase change modes involving dyes that have been described

so far will give a negative contrast display, i.e. the activated areas are colourless against a coloured background. It is however possible to produce a positive contrast display, i.e. coloured information on a colourless background. The cholesteric liquid crystal must now be of *negative* dielectric anisotropy, and of long pitch (ca. 8  $\mu\text{m}$ ). The surfaces are treated with lecithin to induce the molecules to stand up orthogonal to the surfaces. Indeed, the surface forces are sufficiently strong to unwind the fairly long helices (at least to a very large extent), so that effectively, the off state of the cell is a homeotropic nematic as on the right of Fig. 3 or of Fig. 4 (A) or (B). Application of a field now turns the molecules round so that they lie parallel to the surfaces. Surface forces no longer control the situation, the helices reform, and the on state of the cell is now the *Grandjean* texture shown on the left of Fig. 4 (B). Therefore, with added dichroic dye, the off state is colourless and the on state is coloured, giving the necessary positive contrast. It seems likely that this display mode will become very important, but not until better negative cholesteric materials are available; progress in this direction is already being made.

However, the primary factors concerning quality of device relate to the dyes which are used. Let us now consider this important aspect.

#### Dyes for cholesteric-nematic phase change displays

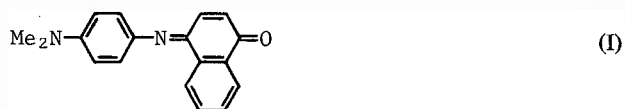
The use of pleochroic dyes as additives to liquid crystals was first suggested by *Heilmeyer* and *Zanoni* [8] in 1968. The contrast ratio of their device, based on a *Fréedericksz* type cell was however poor, and the cell required one external polariser, giving poor brightness. Since the work of *White* and *Taylor* [6] pioneering the use of dyes in phase change devices which require no external polarisers, this form of device has attracted most attention, and we will concentrate on it. However, *Uchida*, *Shishido*, *Seki* and *Wada* [9] have investigated alternative dye-liquid crystal display modes (i) using a twisted nematic state and (ii) using a slightly pretilted homeotropic nematic of negative dielectric anisotropy—i.e. a *Fréedericksz* type cell. Both (i) and (ii) require an external polariser, but (ii) does again have the advantage that the on areas are coloured, giving a positive display pattern, as distinct from the colourless-on-coloured display of some phase change devices. However, space does not permit further discussion of these interesting alternatives.

#### a) Dye Requirements

Enormous numbers of dyes are commercially available, but only a few are useful in liquid crystal displays. The dyes must be non-ionic since high resistivities must be maintained in devices operating by a field effect. The dyes must also be highly pure (not a regular feature in many commercial dye products) and they must be soluble in (compatible with) the liquid crystal; this limits

the dyes to those of the disperse type, and azo dyes seemed particularly attractive.

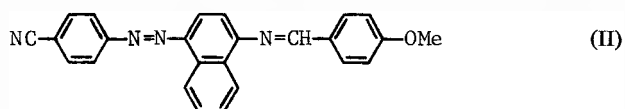
One of the first dyes examined by *Heilmeyer* and *Zannoni* [8] was Indophenol Blue (I)



but this did not give a satisfactory contrast or brightness. Even if the dye molecules only absorb light polarised along their long axis, light polarised perpendicular to the director of the liquid crystal will still be absorbed to some extent if the long axes of the dye and liquid crystal molecules are imperfectly aligned. A relatively short and fairly broad dye such as (I) was not therefore a very suitable choice.

A further problem is that the pleochroic character of the dye depends on the orientation of the transition moment of the dye with respect to the electric vector of the incident light. The ideal situation will therefore arise only if the long axis of the dye molecule is coincident with the direction of orientation of the transition moment. Otherwise the long axes of the dye molecules will orientate with the liquid crystal director, which will then not be aligned with the direction of the transition moment.

From this standpoint again, azo dyes seem attractive and for the dye (II), for example, *White* and *Taylor* [6]



report an order parameter\* of 0.77 in a *Schiff's* base nematic mixture. This raises two points of interest. First, the improved performance of dye (II) over dye (I) shows how the broadening effect of the naphthalene ring is compensated for by the extended length of dye (II). Secondly, the order parameter of 0.77 is greater than that (0.60) of the nematic host alone. This is not unreasonable because the dye molecules (II) are longer than the host nematic molecules and less subject therefore to thermal fluctuations. Also, like reinforcing rods in concrete, the longer dye molecules may lead to increased local order in the nematic.

#### b) Measurement of Dye Order Parameter

The order parameter  $S$  of dyes dissolved in nematic liquid crystals are obtained [10] from the absorbance  $A$  ( $= -\lg$  [transmission]) of light polarised parallel ( $A_{\parallel}$ ) and perpendicular ( $A_{\perp}$ ) to the director of parallel, homogeneously aligned films using the expression

$$S = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}$$

\* Ordinary parameter =  $S = 1$  for a perfectly aligned nematic;  
 $S = 0$  for an isotropic liquid

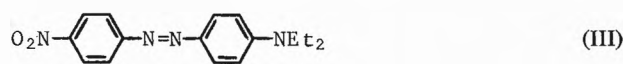
Absorbances are measured spectrophotometrically, and the zero line ( $A = 0$ ) is determined using a control nematic film without dye. Nematic films are generally  $12 \mu\text{m}$  thick and aligned homogeneously on a rubbed polyvinyl alcohol coating. Dye concentrations are varied around 0.5% by weight, but in order to determine  $S$  accurately the important point is to use dye concentrations and film thicknesses such that  $1.0 < A_{\parallel} < 2.0$  and  $A_{\perp} > 0.10$ . High grade polaroid (HN 32) should always be used.

Although divergence of the direction of the transition moment of the dye and the nematic director is a problem in some cases, generally speaking the  $S$  value for a dye provides a good figure of merit for the performance of a given dye in dye phase change displays.

It should be noted that for a given dye, the  $S$  value depends on the host nematic used. *Jones* and *Reeve* [11] have observed some inversion of order parameters when the nature of the host is changed considerably. For example,  $S$  values for anthraquinone dyes were found to increase in E7\* compared with a *Schiff's* base host, whereas azo dyes showed a marked increase in  $S$  in the same *Schiff's* base host compared with E7. Even when the chemical nature of the host is kept approximately the same by changing from E3\* to E7 to E8\* and E9\*, significant increases in  $S$  values are observed (Table 2).

The increases in  $S$  follow the increases in the host clearing temperature as the content of 4-alkyl-4'-cyano-*p*-terphenyl is raised. It would seem reasonable that this should be so, as the measurements (carried out at room temperature) are being made at temperatures progressively further away from the clearing point as we go from E3 to E9, i.e. nematic hosts (with increasing order parameters) which are more ordered at room temperature are being used.

It should also be noted here that with solvents such as E3, E7, E8 and E9, which are strongly dipolar due to the presence of the cyano groups, bathochromic shifts in  $\lambda_{\text{max}}$  are observed relative to the  $\lambda_{\text{max}}$  values in non-polar solvents. For example, *Jones* and *Reeve* [11] observed a  $\lambda_{\text{max}}$  for dye (III) of 510 nm using E7, compared with  $\lambda_{\text{max}}$  values of 501 using



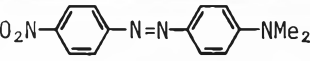
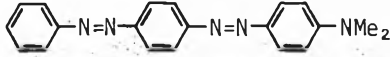
*N,N*-dimethylformamide, 483 nm using ethanol, and 479 nm using benzene as solvent.

#### c) Results on Azo Dyes

The  $S$  values for the azo dyes in Table 2, particularly the increase in  $S$  obtained with the change from a mono

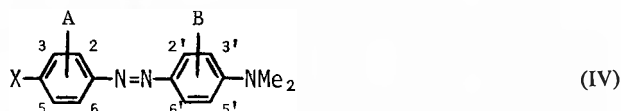
\* E3, E7, E8 and E9 are commercial mixtures (supplied by BDH Chemicals Limited, Poole, Dorset) of 4-alkyl- and 4-alkoxy-4'-cyano-biphenyls, E7, E8 and E9 containing some of a 4-alkyl-4'-cyano-*p*-terphenyl.

Table 2: Order parameters (*S*) for two dyes in chemically similar hosts with increasing clearing points (N-I)

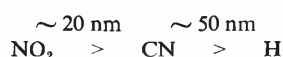
Host Data	HOST			
	E3	E7	E8	E9
Clearing point (°C)	55	60.5	70.5	82
DYE				
	0.60	0.70	0.70	0.71
	0.67	0.74	0.75	0.78

to a bis azo dye, encouraged some detailed investigations of azo dyes to be made. Separate investigations were made by my own group at Hull University and by Jones and Reeve at Leeds University, at about the same period of time, and the following data are representative of the results obtained in both laboratories. Our general aim was to prepare dyes of high order parameter to give a black to white phase change display. To obtain black, all spectral colours must be absorbed, and this can be done by mixing yellow, red and blue dyes. Blue dyes are the most difficult to obtain due to the low electronic energy transitions required in the molecule so that they absorb red light, thus appearing blue. Red and yellow dyes are therefore easier to obtain.

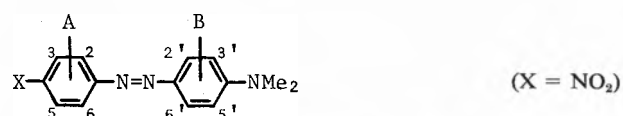
Considering the system



the effect of the electron withdrawing end group X on colour was that a shift to blue occurred in the order



When X = H, and there are no A or B substituents, *S* is only 0.48 in E7, and for X = CN and NO<sub>2</sub> similar *S* values of about 0.60 were obtained. Therefore to obtain high *S* values for strongly blue dyes, we concentrated on dyes with terminal NO<sub>2</sub> groups as X.

Table 3: Effects of lateral substitution on  $\lambda_{\text{max}}$  and *S* for some azo dyes

Substituent A	Substituent B	Shift in $\lambda_{\text{max}}$ (nm)*	<i>S</i> (E3)
H	H	—	0.57
2-Cl	H	~20	0.56
2-NO <sub>2</sub>	H	~40	0.44
2,6-Di-Cl	H	-32	0.43
2,5-Di-Cl	H	v small	0.50
H	2'-Me	~10	0.50
H	3'-Me	-40	0.37

\* A positive value represents a change in dye colour towards blue

The effects of lateral substituents A and/or B were then investigated. The situation is summarised in Table 3. Any lateral substitution therefore causes a drop in *S* value, but the most effective shifts in dye colour to blue are achieved by a 2-NO<sub>2</sub> or a 2'-methyl group. The dye (IV) with X = NO<sub>2</sub>, a 2-NO<sub>2</sub> and a 2'-Me group has a  $\lambda_{\text{max}}$  of 560 nm (blue shift = 52 nm) and *S* = 0.45, i.e. the 2'-Me group gives no additional fall in *S* value within experimental error. The best colour that can be achieved with mono-azo dyes is therefore purple. Replacement of one or other of the two benzene rings in (IV) by 1,4-disubstituted naphthalene rings does give a significant colour shift to blue, but large decreases in *S* also occur.

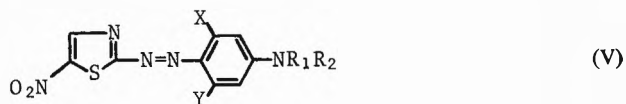
Even bearing in mind that the *S* values in Table 3 are for E3, and that higher order parameters would be obtained with hosts such as E7 and E8, it was obvious that mono-azo dyes of these types would not yield high enough order parameters with sufficiently strong blue colours.

Our interests therefore moved on to bis- and tris-azo dyes, but before considering these systems, a further brief comment on the mono-azo dyes of type (IV) should be made. The shifts in  $\lambda_{\text{max}}$  in Table 3 can be accounted for fairly consistently in terms of the electron supply and withdrawal situation in the molecules, together with considerations of steric effects either twisting the molecule such that the two rings cannot be coplanar, or twisting the -NMe<sub>2</sub> group out of the plane of the molecule. Jones and Reeve [11] went on to consider a much wider range of mono-azo dyes of the general type (IV), and from their extensive results, have observed a consistent quantitative effect of substituent groups, both terminal and lateral, on order parameter relative to that (*S*<sub>0</sub>) of the parent 'dye', where A=B=X=H and NMe<sub>2</sub> is replaced by H. From their results, incremental  $\Delta S$  values for given changes of substituent are obtained, and taking into account the number and position of the substituents in their summation, it is possible to calculate an order parameter for a particular system. A linear equation of the form

$$S_{\text{calc}} = S_0 + \sum \Delta S \quad (\text{Equn 3})$$

can therefore be applied. The agreement between observed and calculated *S* values is very striking indeed,

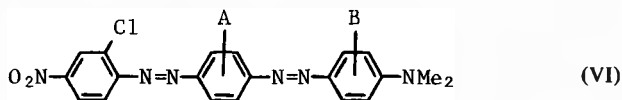
and it has been shown that the equation can be extended to 5-nitrothiazole dyes of structure (V)



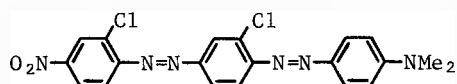
These dyes were of particular interest because the red shift in  $\lambda_{\max}$  is up to 105 nm compared with the analogous phenyl azo dye, and this means that the dyes are much more blue. Although electronic excitation of the polarisation band is achieved more easily, there is no attendant increase in  $S$ . For dye (V) with  $X=Y=H$  and  $R_1=R_2=Me$ ,  $S$  in E7 is 0.56.

### Three-ring dyes

Using 3-chloro-4-nitrosonitrobenzene, several three-ring dyes of the general structure (VI) were prepared, and, as with all dyes tested [12], rigorously purified by column chromatography on alumina.



The dyes varied in colour from red to purple and had order parameters which were usually  $> 0.64$  in E3, e.g. for



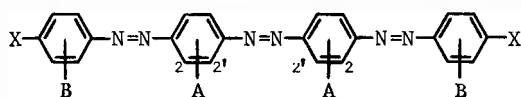
$\lambda_{\max} = 560$  nm;  $S = 0.65$  in E3 and 0.74 in E8

### Four-ring dyes

Unsymmetrical four-ring dyes have proved very difficult to make and/or purify; the products are very insoluble and consequently difficult to handle.

### Symmetrical azo dyes

Our attention then turned to so-called symmetrical dyes of the type



These are fairly readily obtained by a reductive coupling of the nitro compounds corresponding to the two halves. The solubilities of such dyes with  $X = NMe_2$  or OAlkyl were in the range 0.5–0.04 wt %; three-ring unsymmetrical dyes have solubilities in the upper end of this range. However, the four-ring symmetrical dyes appear to give more intensely coloured solutions at their solubility limit. By comparison, simple mono-azo dyes of type (IV) have solubilities in E7 which usually lie between 0.4 and 2.2 wt %.

The four-ring symmetrical dyes have colours ranging

from orange ( $X = OAlkyl$ ) to purple ( $X = NMe_2$ ) and  $S$  values  $> 0.65$  are normal. For example for  $X = NMe_2$ ,  $B = H$  and  $A = 2-Cl$ ,  $\lambda_{\max} = 570$  nm and  $S = 0.71$  in E3 and 0.75 in E8.

Attempts to obtain pure three-ring symmetrical azo dyes were not successful, and the preparation of one five-ring azo dye of a symmetrical nature yielded a product which was so insoluble that any form of analysis proved to be inconclusive.

So far this work had yielded orange, red, and purple dyes with  $S$  values up to 0.75 in E8, and although still higher  $S$  values might have been achieved, it seemed likely that low solubility would negate their value. We therefore changed our tactics to use a better electron donor system than  $NMe_2$  and/or a better electron acceptor system than  $p$ -nitrophenyl, in an attempt to push the dye colour more into the blue region.

### 5-Nitrothiazole and julolidine dyes

In an attempt to obtain further red shifts in  $\lambda_{\max}$ , a range of 5-nitrothiazole dyes and julolidine dyes was investigated [10, 12]. The former dyes did provide blue materials, but the latter were at best purple-blue in colour. In the early stages of testing these dyes, however, their very considerable sensitivity to ultra-violet light became obvious. This is clearly a deficiency in any material to be used in an electro-optical display device. Although the dye is quite effectively protected between the containing glass plates of the cell, and indeed a phase change device incorporating the julolidine dye shown in Table 4 has been operational, exposed to ordinary light, without visible depreciation for over two years, the light sensitivity of these dyes was considered too serious a disadvantage from a commercial consumer standpoint to justify continuation of the programme. The results in Table 4 summarise the situation and show that although the investigation of azo dyes had provided many good, high order parameter dyes (up to 0.80 in E9), only the orange and red dyes could be judged to have an acceptable UV stability for commercial purposes.

Very full studies by Jones and Reeve [11] of the light fastness of dyes in liquid crystal media have been made. Their results are more detailed than ours, and confirm the considerable light sensitivity of 5-nitrothiazole and julolidine dyes.

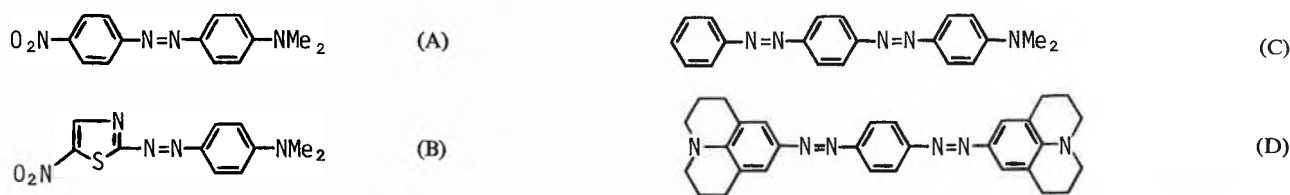
The nature of the work was now switched to dyes which would have a higher ultra-violet stability, and attention was immediately centred on anthraquinone type dyes.

### Anthraquinone dyes

Although anthraquinone dyes seem structurally to depart rather widely from the basic concept of a rod-like molecule which will be compatible with a liquid crystal host, their reputed light fastness was an attractive feature. As will be seen, despite their molecular shape, remarkably good  $S$  values have been observed.

These studies of anthraquinone dyes now reported have

Table 4: Results for some azo dyes relevant to their use in electro-optical displays

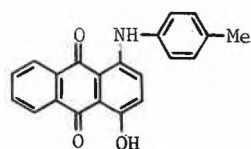


Dye	$\lambda_{\max}$ (nm) and colour in E8 at 20°	Order parameter and solubility in E8 at 20° (wt %) (in brackets)	Absorbance in E8 at $\lambda_{\max}$ at 20° (12 $\mu$ m layer)	Effect of UV light ** for 15 min	Life-time of display in hours
(A)	508 ORANGE-RED	0.70 (0.4)	1.4	Almost none	> 15,500
(B)	594 BLUE	0.70 (0.4)	1.3	Considerable bleaching	4,000
(C)	505 ORANGE	0.75 (1.3)	1.8	None	> 15,500
(D)	568 PURPLE	0.79* (1.0)	4.0	Considerable bleaching	2,000

\*  $S$  in E9 = 0.80\*\* A 150 W high pressure mercury light was focused by a silica lens down to a 2 mm spot. The liquid crystal film was 75  $\mu$ m thick and enclosed by silica plates. Temp rise during exposure occurred—up to 35°.

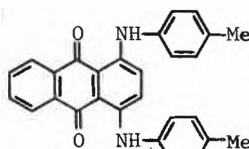
been conducted entirely at the Laboratories of BDH Chemicals Limited at *Poole* [13] but again *Jones* and *Reeve* at Leeds have carried out complimentary studies which have led to similar conclusions.

The first promise of useful properties came from an examination of commercial Thermoplast Blue P (VII).



(VII)

$\lambda_{\max}$  in E7 = 595 nm;  
 $S$  = 0.615

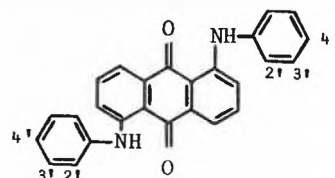


(VIII)

The 1,4-disubstituted analogue (VIII) is green and gives a much lower  $S$  value.

Modifications to the structure of dye (VII) were now made. Replacement of the 1-*p*-toluidino-group by an alkylamino group gave lower  $S$  values, and movement of the substituent in a 1-*p*-substituted anilino group from the *p*- to the *m*- to the *o*-position gave a decrease in  $S$ -value. Lengthening of the alkyl group in the 1-*p*-alkylanilino group also decreased  $S$ , but lengthening in the chain of a 1-*p*-alkoxyanilino group increased  $S$ , such that the highest  $S$  value of 0.65 was achieved in E7 with a 1-*p*-*n*-nonyloxyanilino grouping (dye D 16)— $\lambda_{\max}$  = 596 in E7. With a 1-*p*-dimethylamino group (dye D 27), the value in E7 was 0.63, and  $\lambda_{\max}$  was 612.

1,5-Antraquinone dyes were now examined to increase the length of the dye molecule. The resulting dyes have the structure (IX).



(IX)

Dye (IX) itself is purple, and in E7 gives an  $S$  value of 0.58;  $\lambda_{\max}$  = 544 nm. The  $S$  value of dye (IX) was improved by incorporation of a 4'-substituent in each ring, and the  $S$  values for the 4'-alkyl compounds were slightly lower than those for the best members of the 4'-alkoxy series. Movement of the 4'-substituents to the 3'- and 2'-positions or replacing the alkylanilino groupings by alkylamino groupings gave lower  $S$  values.

Also 4'-alkyl-substituted compounds absorbed at higher  $\lambda_{\max}$  values than 3'- or 2'-, whilst 4'- and 2'-alkoxy compounds absorbed at similar wavelengths and approximately 5 nm higher than their 3'-substituted analogues.

The results in Table 5 are taken from a recently presented paper by *Constant*, *Pellatt* and *Roe* [13].

The data in Table 5 show that order parameters of about 0.69 were achieved. Though not as good as the highest  $S$  values for azo dyes, these values still permit the production of display devices with eminently satisfactory contrast. The 4'-dimethylamino compound

Table 5: Results for  $\lambda_{\max}$  and order parameter for some 1,5,4'-substituted anilinoanthraquinones of structure (IX)

Dye no	4'-Substituent	$\lambda_{\max}$ in E7 nm	Order Parameter in E7
D33	None	544	0.58
D34	Methyl	555	0.65
D35	Ethyl	554	0.67
D36	<i>n</i> -Propyl	556	0.65
D37	<i>n</i> -Butyl	556	0.66
D38	<i>n</i> -Pentyl	555	0.63
D67	Hydroxy	524	0.59
D39	Methoxy	555	0.67
D40	Ethoxy	555	0.65
D41	<i>n</i> -Propoxy	555	0.625
D42	<i>n</i> -Butoxy	556	0.66
D43	<i>n</i> -Pentoxy	557	0.68
D44	<i>n</i> -Hexoxy	556	0.69
D45	<i>n</i> -Heptoxy	557	0.69
D46	<i>n</i> -Octoxy	556	0.69
D47	<i>n</i> -Nonoxy	556	0.68
D48	<i>n</i> -Decoxy	556	0.67
D52	Dimethylamino	546	0.65
D53	Morpholino	542	0.65
D54	Phenylazo	524	0.71
D66	Phenyloxy	554	0.67
D76	N-ethyl-N-2-hydroxyethyl	551	0.62
D77	Isopropyl	558	0.68

(dye D52) is also attractive because of its broad absorption band.

Dye solubility is of course very important, and this is very variable over the dyes of types (VII) and (IX). Generally speaking, an absorbance of at least 1.0 in a 12  $\mu\text{m}$  cell is required, and usually this was given by dyes with a solubility of 1.5 wt % or better. Some of the best solubilities for 1-4'-substituted arylamino-4-hydroxyanthraquinones (VII) and 1,5-disubstituted anthraquinones (IX) are:

Dye	Solubility (wt %)	Dye	Solubility (wt %)
D5	> 5	D37	> 5
D16	2.2	D77	1.6
D35	1.7		

The solubilities of many of the dyes therefore fall below the desired level, and this factor, coupled with the somewhat lower *S* values compared with azo dyes imposes some restrictions on their utility.

However, the property which makes the anthraquinone dyes very attractive relative to the azo dyes is their very high stability to ultra-violet irradiation.

The following studies by *Constant, Pellatt and Roe* [13] illustrate this stability. Samples of each dye were dissolved in E7 or E9, and cells containing the solution were exposed to low level UV light from a low power lamp (a General Electric F20T12BLB Black Light Fluorescent Lamp) or a strong UV light from a medium power lamp (Hanovia UVS 500 Arc Tube type 509/10 with quartz tube, total output 500 watts).

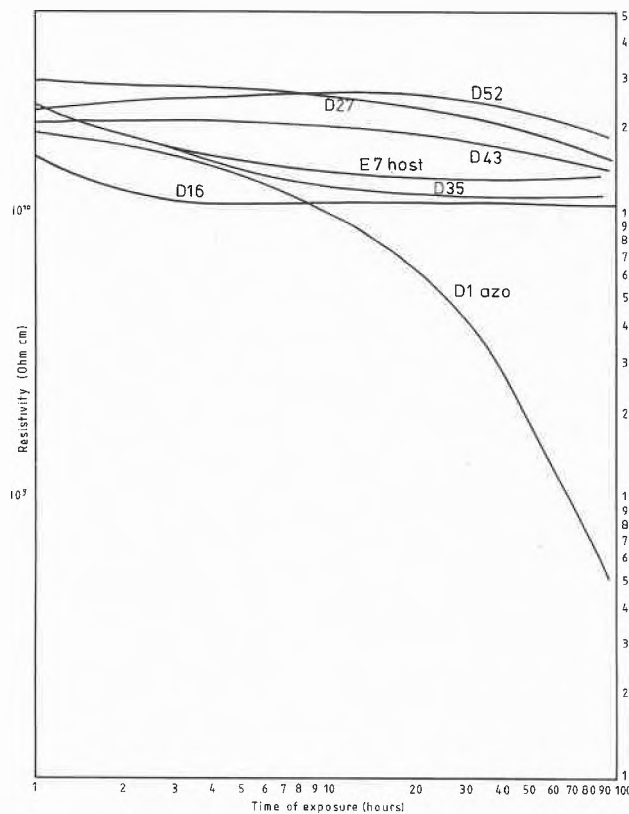


Fig. 6: Effect of UV irradiation on the resistivities of solutions of some anthraquinone and azo dyes in E7 or E9 (exposure up to 100 hours).

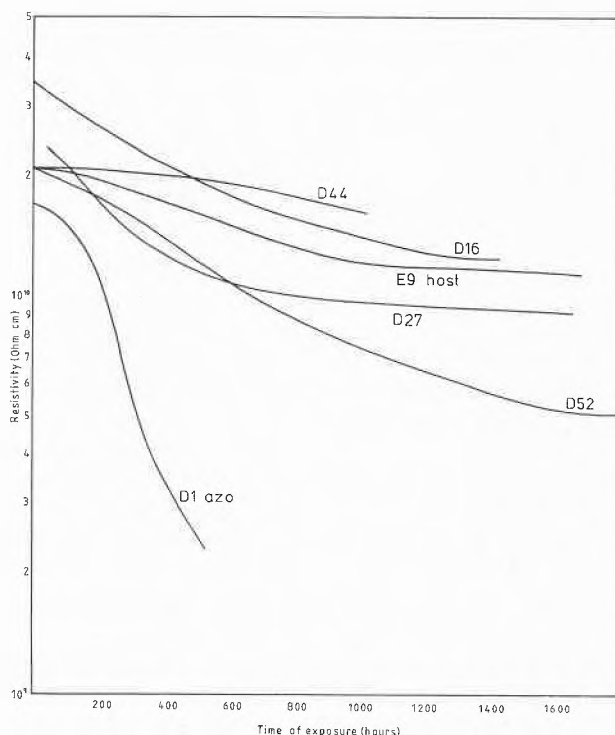


Fig. 7: Effect of UV irradiation on the resistivities of solutions of some anthraquinone and azo dyes in E7 or E9 (exposure up to 1800 hours).

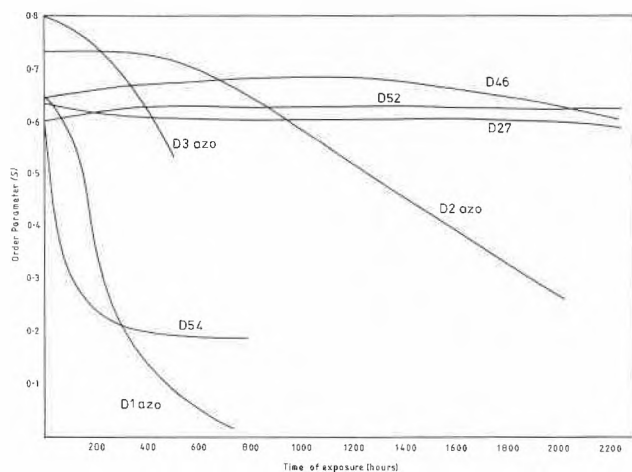


Fig. 8: Effect of UV irradiation on the order parameters of some anthraquinone and azo dyes dissolved in E7 or E9 (exposure up to 2200 hours).

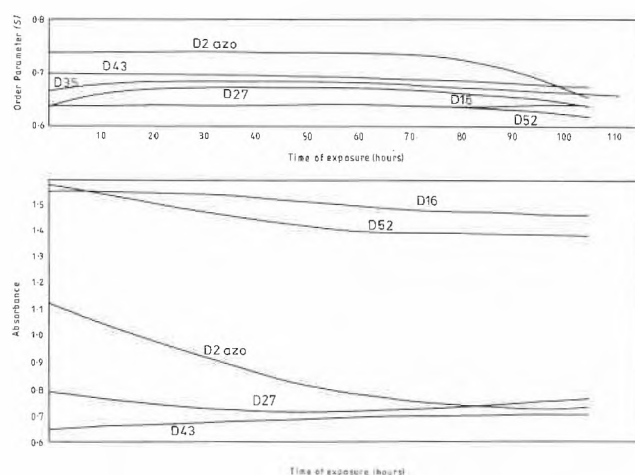


Fig. 9: Effect of UV irradiation on the order parameters of some anthraquinone and azo dyes dissolved in E7 or E9 and on the absorbances of the solutions (exposure up to 100–110 hours).

Control cells containing only the host nematic were used, and cells were placed on a heat sink plate 15 cm from the GE Black Lamp or 20 cm from the Hanovia lamp.

The effect of the irradiation was checked by monitoring the changes in (a) resistivity, (b) order parameter and (c) absorbance. Figs. 6 to 9 illustrate the results and show the high stability of dyes D16, 27, 43, 44, 46 and 52. Only dye D54 is poor (Fig. 8), and this is a 1,5-disubstituted anthraquinone carrying an azo linkage in each substituent. The behaviour of dyes D1 and D3—both azo dyes, shows the generally low stability of the azo type of dye; azo dye D2 (the bis-azo dye in Table 2) is however more satisfactory.

### Conclusions

From these studies, it is clear that yellow-red azo dyes of very high order parameter and reasonable stability to UV can be made. Purple or blue azo dyes have good

S values, but low stability. Blue anthraquinone dyes of good order parameter and very high stability can however be made, only their solubility being a limiting factor (and to some extent their S-values).

The existing dyes of good to high order parameter therefore permit the construction of a high contrast, black and white dye phase change display using the best of the yellow-red azo dyes and the best blue anthraquinone dyes.

If however we are seeking a more perfect situation, it is obvious that more soluble blue dyes with higher S values, and more stable yellow-red dyes are desirable, and if this is to be achieved, more work certainly remains to be done. Reports of good properties for cyanine type dyes have been made [14], but in our experience, their solubilities and stabilities are too low.

### Acknowledgments

The author wishes to thank the UK Ministry of Defence for grants which made possible the work carried out at the University of Hull. He also wishes to thank Dr. B. Sturgeon, Dr. M. G. Pellatt and Dr. J. H. C. Roe of BDH Chemicals Limited, Poole, Dorset, and Dr. F. Jones and Dr. T. J. Reeve of the Department of Colour Chemistry and Dyeing of the University of Leeds, England, for their co-operation in supplying results of their experimental work.

### References

- 1 J. D. Margerum and L. J. Miller: *J. Colloid Interface Sci.*, **58** (1977) 559.
- 2 G. W. Gray: *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, London and New York, 1962; *Liquid Crystals and Plastic Crystals* (ed., G. W. Gray and P. A. Winsor), Ellis Horwood Publishers, Chichester, England, 1974, Vol. 1, Chap. 4; *Advances in Liquid Crystals* (ed., G. H. Brown), Academic Press, New York, 1976, Vol. 2, Chap. 1.
- 3 D. Coates and G. W. Gray: *The Microscope*, **24** (1976) 117; J. W. Goodby and G. W. Gray: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **49** (1979) 217.
- 4 *Liquid Crystals*, catalogue of BDH Chemicals Limited, Broom Road, Poole, England; G. W. Gray, *Advances in Liquid Crystals for Applications*, publication by BDH Chemicals Limited, 1978.
- 5 R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, and L. Pohl: *Angew. Chem.*, **89** (1977) 103; R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, and G. Weber: *Phys. Lett.*, **65 A** (1978) 169; R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, and L. Pohl: *Angew. Chem.*, **90** (1978) 133, and *Phys. Lett.*, **60 A** (1977) 421.
- 6 D. L. White and G. N. Taylor: *J. Appl. Phys.*, **45** (1974) 4718.
- 7 P. G. de Gennes: *Solid State Commun.*, **6** (1968) 163; G. Durand, L. Leger, F. Rondelez, and M. Veyssie: *Phys. Rev. Lett.*, **22** (1969) 227.
- 8 G. H. Heilmeyer and L. A. Zanoni: *Appl. Phys. Lett.*, **13** (1968) 91.
- 9 T. Uchida, C. Shishido, H. Seki, and M. Wada: paper No. DP45 presented at the 7th International Liquid Crystal Conference, Bordeaux, June/July 1978, to be published.
- 10 J. Constant, E. P. Raynes, I. A. Shanks, D. Coates, G. W. Gray, and D. G. McDonnell: *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **11** (1978) 479.
- 11 T. J. Reeve: PhD Thesis, University of Leeds, 1979; F. Jones and T. J. Reeve: to be published.

- 12 J. Constant, J. Kirton, E. P. Raynes, I. A. Shanks, D. Coates, G. W. Gray, and D. G. McDonnell: *Electron Lett.*, 12 (1976) 514.
- 13 J. Constant, M. G. Pellatt, and I. H. C. Roe: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- 14 T. Uchida, C. Shishido, H. Seki, and M. Wada: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 34 (1977) 153.

## Stand und Entwicklungsrichtungen der Brennstoffzellenforschung

Horst Jahnke\*\*

Robert Bosch GmbH, Technisches Zentrum Forschung, Postfach 50, D-7000 Stuttgart 1

### Abstract

The fuel cell research concerns problems of electrochemical kinetics and catalysis and in its advanced stage in addition technological problems. The strong efforts in the USA especially within the last few years made it possible to construct fuel cell power stations in the megawatt region. The goal is to determine if they can be economic for electric utilities. Nevertheless there are still existing enormous problems for the two fuel cell generations under construction. These problems are being discussed.

The greatest demand of the fuel cell research is to develop non noble metal catalysts working in acid medium. The present state in this field is discussed in detail with the special emphasis on the mechanisms of the oxygen reduction on chelates.

Finally, future problems to be solved are being assembled.

### 1. Einleitung

Angesichts der Energieverknappung in den westlichen Industrieländern hat die Brennstoffzelle in jüngster Zeit eine Renaissance erlebt und ist erstmals im Begriff, in industriellem Massstab eingesetzt zu werden, wenn auch dieser Einsatz Versuchs- und Probecharakter trägt.

Schon in der Vergangenheit war die Intensität der Arbeiten auf diesem Gebiet beträchtlichen Schwankungen unterworfen: nachdem der Engländer *William R. Grove* im Jahre 1839 das erste Brennstoffzellen-Experiment durchgeführt hatte (er zeigte, dass eine Spannung entsteht, wenn zwei Platinelektroden in einen Elektrolyten tauchen und die eine mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff gespült wird), dauerte es immerhin 55 Jahre, bis *Wilhelm Ostwald* [1] dieses Experiment theoretisch deutete. Auf Grund der von ihm erarbeiteten Einblicke in die chemische Thermodynamik erkannte Ostwald 1894 die grossen Vorteile, die die elektrochemische Umsetzung von Brennstoffen in der Brennstoffzelle für die Erzeugung elektrischer Energie bietet, da hierbei der Umweg über einen Carnotschen Kreisprozess mit seinem relativ schlechten Wirkungsgrad vermieden wird.

Die bald folgenden Versuche zur praktischen Verwirklichung der Brennstoffzelle schlugen jedoch fehl, hauptsächlich deshalb, weil man damals versuchte, den bil-

ligen, aber sehr reaktionsträgen Brennstoff Kohle umzusetzen. Die erste funktionsfähige Brennstoffzelle wurde erst im Jahre 1959 von *Francis Bacon* gebaut. In dieser Zelle wurde der elektrochemisch leicht umsetzbare Wasserstoff als Brennstoff und reiner Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet. Diese Zelle gab den Anstoss für eine sehr intensive Entwicklungsarbeit auf dem Brennstoffzellegebiet in den sechziger Jahren, die zum Einsatz der Brennstoffzellen in den Gemini- und Apollo-Raumflügen führte. Im Rahmen dieser Arbeiten zeigte sich aber auch, wie schwierig es ist, die Brennstoffzelle für terrestrische Anwendungen einsetzbar zu machen. Die Folge war eine Abnahme der Forschungsintensitäten, bis schliesslich die Energiekrise des Jahres 1973 und noch mehr die Energieverknappung gegen Ende der 70er Jahre einen erneuten Aufschwung brachte. Dieses Auf und Ab lässt sich auch quantitativ zeigen: Man könnte nämlich die Zahl der jährlichen Brennstoffzellenzitate in den «Chemical Abstracts» als grobes Mass für den Forschungsaufwand auf diesem Gebiet nehmen, wenn man berücksichtigt, dass zwischen Zeitpunkt der Forschung und Erscheinen des Zitats eine Verzögerung von einigen Jahren liegt. Die Zahl der Zitate lag in den Jahren 1958 und 1959 bei je etwa 10 und stieg dann steil auf das Maximum von 430 im Jahre 1969 an, um auf ein Minimum von etwa 100 in 1974 abzusinken. Seitdem ist sie erneut gestiegen, sie dürfte 1979 zwischen 150 und 200 liegen.

Im Rahmen dieser Übersichtsarbeit sollen die wichtigsten Forschungs- und Entwicklungsergebnisse behandelt werden. Für eine detailliertere Darstellung verweisen wir auf zahlreiche Monographien und andere zusammenfassende Arbeiten [2-21].

### 2. Grundlagen der Thermodynamik und der Kinetik von Brennstoffzellen

#### 2.1 Definition

Eine Brennstoffzelle ist ein elektrochemisches Aggregat, in dem die chemische Energie der Brennstoffe unmittelbar, das heisst ohne den Umweg über die Wärme mit den damit automatisch verbundenen Verlusten, in elektrische Energie umgewandelt wird. Es handelt sich dabei um ein Verfahren zur Energie-Direktumwandlung, das so lange elektrische Leistung zu erzeugen in

\* Nach einem Vortrag vom 10. Mai 1979 am Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern. Eingang des Manuskriptes 11. November 1979.

\*\* Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. U.F. Franck, Aachen, zu seinem 65. Geburtstag (30. Januar 1980) gewidmet.

der Lage ist, wie der Zelle die notwendigen Betriebsstoffe zugeführt werden, was im allgemeinen kontinuierlich erfolgt. Die Brennstoffzelle unterscheidet sich darin von den Batterien 1. und 2. Art, die durch die Entladung unbrauchbar werden (1. Art) bzw. elektrisch zu regenerieren sind (2. Art).

Die direkte Umwandlung der Energie wird erreicht, indem man die beiden Schritte der Verbrennung, nämlich die Oxidation des Brennstoffs und die Reduktion des Sauerstoffs, örtlich getrennt ablaufen lässt. Man führt dazu den Brennstoff (in Abb. 1 Wasserstoff) einer Brennstoffelektrode zu, die dadurch zur Anode wird, und den Sauerstoff einer im allgemeinen unterschiedlich aufgebauten Sauerstoffelektrode oder Kathode. Für den speziellen Fall der Wasserstoff/Sauerstoffzelle kann die Brennstoffzelle auch als Umkehrung der Elektrolysezelle definiert werden.

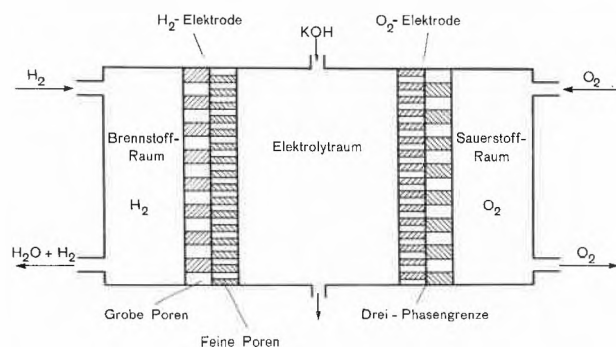


Abb. 1: Schema einer H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Brennstoffzelle mit alkalischem Elektrolyt

Für den Fall, dass nicht gasförmiger, sondern flüssiger und mit dem Elektrolyten mischbarer Brennstoff eingesetzt wird, ist ein prinzipiell vereinfachter Zellaufbau möglich (vgl. Abb. 2), der allerdings voraussetzt, dass an der Kathode keinerlei Reaktion des Brennstoffs möglich ist. Hier reagiert lediglich der Sauerstoff, und

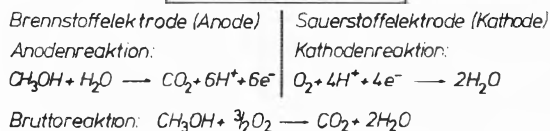
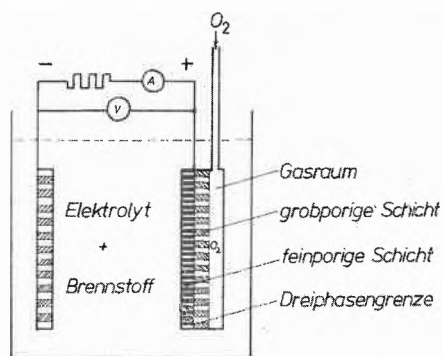


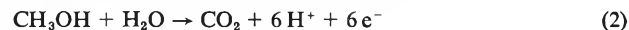
Abb. 2: Schema einer Brennstoffzelle für elektrolytlöslichen Brennstoff

zwar wird er in den Poren der porösen Elektrode unter Aufnahme von Elektronen und H<sup>+</sup>-Ionen – die den Ladungstransport im Elektrolyten übernehmen – gemäss



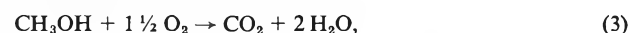
reduziert.

Die H<sup>+</sup>-Ionen werden an der Anode erzeugt durch die Oxidation des im Elektrolyten gelösten Methanols:



Die freiwerdenden Elektronen wandern durch den äusseren metallischen Leiter zur Sauerstoffelektrode und können auf diesem Weg in einem elektrischen Verbraucher Arbeit leisten.

Die Gesamtreaktion



die in der Brennstoffzelle abläuft, entspricht genau der direkten Verbrennungsreaktion des Methanols auf konventionellem Wege.

### 2.2 Zur Thermodynamik der Brennstoffzelle

Die gemäss Gleichung (3) gewonnene freie Enthalpie ( $\Delta G$ ) kann in der Brennstoffzelle im Gegensatz zu den Verfahren der Energieumwandlung mit Wärmekraftmaschinen prinzipiell vollständig in elektrische Energie umgewandelt werden. Der Entropieanteil  $T \cdot \Delta S$  in der Beziehung

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4)$$

bedingt dabei im allgemeinen nur eine geringe Abweichung des durch

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (5)$$

definierten thermodynamischen Wirkungsgrades von 100%, wie die Zahlen in der letzten Spalte von Tabelle 1 belegen.  $\Delta H$  bedeutet hier die Verbrennungswärme. Für eine Reihe interessanter Brennstoffzellenreaktionen sind die Werte von  $\Delta G$  sowie die daraus nach

$$-\Delta G = nFE_0 \quad (6)$$

folgenden maximal erreichbaren Zellspannungen  $E_0$  in Tabelle 1 eingetragen. Dabei ist  $n$  die Zahl der pro Brennstoff-Molekül umgesetzten Elektronen und  $F$  die Faraday-Konstante.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, liegt  $E_0$  bei all diesen Reaktionen bei etwa 1 Volt. Die Gleichung (5) kann unter Verwendung von (6) und der nach Gibbs-Helmholtz für konstanten Druck geltenden Beziehung

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)_p}{dT} \quad (7)$$

umgeformt werden zu

$$\eta_{\text{th}} = \frac{E_0}{E_0 - T \frac{\partial E_0}{\partial T}} \quad (8)$$

Aus der letzten Gleichung folgt unmittelbar, dass der

Tabelle 1: Freie Enthalpie  $\Delta G$ , theoretische Zellspannung  $E_0$ , thermodynamischer Wirkungsgrad  $\eta_{th}$  sowie Zahl der ausgetauschten Elektronen  $n$  für einige Zellreaktionen.

Reaktionsgleichung	$n$	$\Delta G \frac{[KJ]}{[Mol]}$	$E_0 [V]$	$\eta_{th} [\%]$
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{fl}$	2	- 237	1,23	83
$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2 H_2O_{fl}$	4	- 602	1,56	99
$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O_{fl}$	4	- 522	1,35	93
$CH_3OH + 1 \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O_{fl}$	6	- 698	1,21	97
$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O_{fl}$	8	- 818	1,06	92
$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O_{fl}$	20	- 2106	1,09	94

thermodynamische Wirkungsgrad auch  $> 1$  sein kann. Das ist dann der Fall, wenn das betreffende Element einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt:

$$\frac{\partial E_0}{\partial T} > 0.$$

### 2.3 Probleme der elektrochemischen Kinetik in Brennstoffzellen

Die praktisch realisierbaren Wirkungsgrade der Brennstoffzellen liegen immer wesentlich niedriger als die in Tabelle 1 angegebenen thermodynamischen Wirkungsgrade, und zwar deshalb, weil die Elektrodenreaktionen besonders bei Stromfluss nicht mehr bei den theoretisch berechneten Potentialen ablaufen. Die Einflussgrößen, die eine Erniedrigung der Zellspannung bewirken, sind in Abb. 3 schematisch dargestellt:

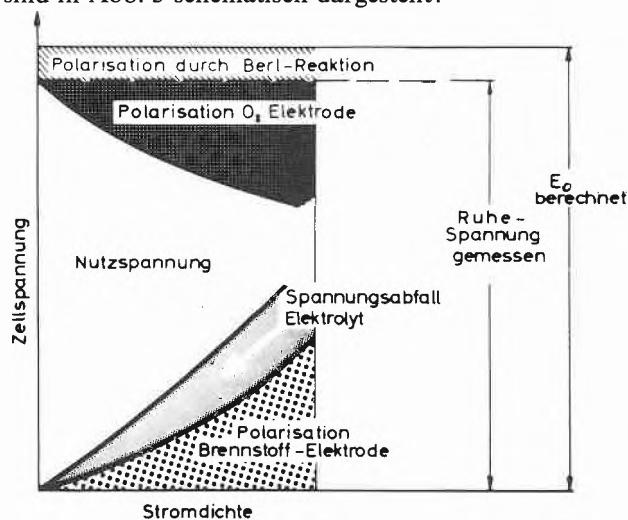


Abb. 3: Strom/Spannungs-Diagramm einer Brennstoffzelle

a) Schon im stromlosen Zustand wird im allgemeinen nicht die thermodynamisch berechnete Zellspannung  $E_0$  erreicht, sondern eine niedrigere Ruhespannung gemessen. Dieser Effekt ist dadurch bedingt, dass infolge der hohen Stabilität der O=O-Doppelbindung die elektrochemische Aufspaltung des  $O_2$ -Moleküls sehr erschwert ist und daher  $H_2O_2$  als Zwischenprodukt entsteht (Berl-Reaktion). Diese Reaktion bedingt einen Spannungsverlust.

b) Sowohl an der Sauerstoffelektrode als auch an der Brennstoffelektrode treten Polarisationen auf, die grösser werden, je mehr die Zelle belastet, je mehr Strom ihr also entnommen wird. Diese Polarisationen

sind bedingt durch Hemmungen im Reaktionsablauf, wobei prinzipiell jeder einzelne Schritt einen Polarisationsanteil liefern kann. Die wesentlichsten Anteile sind im allgemeinen auf Durchtrittspolarisation zurückzuführen, bedingt durch einen erschwerten Elektronenübergang zwischen der Elektrode und den reagierenden Molekülen, sowie auf Konzentrationspolarisationen, die bedingt sind durch eine starke Abnahme der Konzentration der Reaktanten an der Elektrodenoberfläche bzw. Zunahme der Konzentration der Reaktionsprodukte. Die Problematik vor allem der Durchtrittspolarisation ist für jedes System anders gelagert, für viele Systeme liegen grundlegende Arbeiten vor, die die Rolle einzelner Teilschritte der Oxydations- bzw. Reduktionsreaktionen erkennen lassen.

Allgemein lässt sich sagen, dass es erforderlich ist, die Polarisationen durch den Einsatz geeigneter Katalysatoren, die in die Elektroden eingebaut werden, und durch eine geeignete Strukturierung dieser Katalysatorelektroden im Sinne eines porösen Aufbaus herabzusetzen. Da die Katalysatorfrage ein zentrales Problem der Brennstoffzellenforschung ist, wird darauf in einem besonderen Abschnitt eingegangen.

Schliesslich soll noch die Möglichkeit erwähnt werden, die Polarisationen durch die Anwendung höherer Arbeitstemperaturen herabzusetzen, um auf diese Weise einen glatteren Ablauf der Elektrodenreaktionen zu erreichen.

c) Der elektrische Widerstand des Elektrolyten bewirkt einen Spannungsabfall, der dem Zellstrom proportional ist. Dieser Anteil kann durch die Wahl eines Elektrolyten mit sehr guter Leitfähigkeit klein gehalten werden. Die Leitfähigkeit sollte dabei reine Ionenleitfähigkeit sein, um die Verluste durch inneren Kurzschluss der Zelle möglichst klein zu halten.

Da sich die Temperaturbereiche für die Einsatzmöglichkeit der verschiedenen Elektrolyte nicht überlappen, kann hieraus eine grobe Einteilung der verschiedenen Brennstoffzellentypen abgeleitet werden, wie sie in Tabelle 2 angegeben ist: Zellen mit wässrigem Elektrolyten oder – als Spezialfall – mit Kationenaustauschermembranen werden als Tieftemperaturzellen bezeichnet, da ihr Temperaturbereich durch den Dampfdruck des Wassers bzw. die Stabilität der Ionenaustauschmembran nach oben begrenzt ist. Die untere Temperaturgrenze des Einsatzes andererseits ist gegeben durch die bei tiefen Temperaturen nachlassende

Tabelle 2: Gebräuchliche Arbeitstemperaturen und Elektrolytwiderstände für verschiedene Zelltypen

Zelltyp	Elektrolyt	Arbeitstemperatur (°C)	Widerstand ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
Tiefemperatur-Zellen	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- 10 bis + 100	1 bei 80°C
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+ 130 bis + 200	3 bei 160°C
	KOH	- 10 bis + 100	1,5 bei 80°C
	Kationen-Austauscher-Membran («Nafion»)	+ 20 bis + 100	1,0 Gesamtwiderstand
Mitteltemperatur-Zellen	KOH 85% (Schmelze)	220	3 bei 220°C
Hochtemperatur-Zellen	Mischkarbonatschmelzen in LiAlO <sub>2</sub> -Matrix (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	630	3 bei 630°C
Höchstemperatur-Zellen	Mischoxid (85 ZrO <sub>2</sub> /15 CaO Mol %) mit O <sup>2-</sup> -Leitfähigkeit	1000	10 bei 1000°C

Tabelle 3: Katalysatoren für den Umsatz verschiedener Brennstoffe sowie von Sauerstoff in alkalischem und saurem Elektrolyten. Die Grenze zwischen hoher und niedriger Aktivität liegt bei etwa 1 mA/cm<sup>2</sup> für geeigneten Elektrodenaufbau.

Reaktionspartner	alkalischer Elektrolyt		saurer Elektrolyt	
	hohe Aktivität	niedrige Aktivität	hohe Aktivität	niedrige Aktivität
H <sub>2</sub>	Pt, Ni	Co, WC	Pt, WC, CoP <sub>3</sub>	MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub>
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Pt, Ni, Ni-Leg.	-	Pt, CoTAA	WC
Kohlenwasserstoffe (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	Pt, Pt-Leg.	-	Pt, Pt-Leg.	-
CO	Pt, WC	-	Pt, WS <sub>2</sub>	WC, CoTAA
CH <sub>3</sub> OH	Pt, Pt-Leg.	-	Pt, Pt-Leg.	-
HCHO	Pt	-	Pt, WC	CoTAA, CoPS
HCOOH	Pt, Pt-Leg.	-	Pt, CoTAA	WC, WS <sub>2</sub>
O <sub>2</sub>	Pt, Ag, Kohle CoPc	-	Pt, CoTAA FePc, CoTPP Thiospinelle	Kohle, CoPc

Aktivität der Katalysatoren bzw. durch die stark abnehmende Leitfähigkeit des Elektrolyten.

Mitteltemperatur- und Hochtemperatur-Zellen arbeiten mit Schmelzen, einerseits mit KOH, geschmolzen im eigenen Kristallwasser, andererseits mit Karbonatschmelzen. Während die Mitteltemperaturzellen lediglich von historischem Interesse sind, werden die Hochtemperatur-Karbonat-Elektrolyte zur Zeit sehr intensiv bearbeitet und stellen ein technologisch weit fortgeschrittenes System dar. Sie werden deshalb im Abschnitt 4.2.2.2 im Detail behandelt.

Höchstemperaturzellen benutzen die Sauerstoffionen (O<sup>2-</sup>)-Leitfähigkeit von keramischen Festkörpern, die für die harten Anforderungen in der Brennstoffzelle erst oberhalb etwa 900°C genügend gross ist. Benutzt wird in allen Fällen ZrO<sub>2</sub> mit Zusätzen von CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3. Stand der Katalysatorentwicklung

Für Mittel-, Hoch- und Höchsttemperaturzellen sind die Anforderungen an den Katalysator gering, da die Stromdichte exponentiell mit der Temperatur zunimmt und selbst bei hoher Aktivierungsenergie für die betreffende Reaktion hoch ist. Man muss von dem betreffenden Elektrodenmaterial jedoch eine hohe Beständigkeit gegen Korrosion, Rekristallisation und Ablösen von der Unterlage fordern, die nicht in allen Fällen gegeben ist. Komplizierter ist die Situation bei

den Niedrigtemperaturzellen, wobei hier zwischen Zellen mit saurem und alkalischem Elektrolyten differenziert werden muss. Katalyse und Korrosionsbeständigkeit sind zwar in alkalischem Elektrolyten weniger problematisch, doch können Brennstoffzellen mit alkalischem Elektrolyt nur mit kohlenstofffreien Brennstoffen sowie mit völlig CO<sub>2</sub>-freier Luft betrieben werden, da andernfalls der Elektrolyt durch Bildung von Karbonat verbraucht wird und Erscheinungen auftreten, die eine drastische Leistungsabnahme der Zelle verursachen, wie zum Beispiel Verstopfen der Elektroden und Ansteigen des Innenwiderstands der Zelle. Derartige Erscheinungen treten in Zellen mit saurem Elektrolyten naturgemäss nicht auf, doch sind hier die Anforderungen an den Katalysator bezüglich Herabsetzung der Aktivierungsenergie und Korrosionsbeständigkeit erheblich grösser.

Das Auffinden hoch aktiver edelmetallfreier Katalysatoren für den Umsatz billiger Brennstoffe galt jahrelang als das Zentralproblem der Brennstoffzellenforschung, das vor allem in Deutschland intensiv bearbeitet wurde. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Tabelle 3 zusammengefasst, sie stammen im wesentlichen aus Laboratorien an den Universitäten Braunschweig und Bonn und vom Battelle-Institut Frankfurt sowie von den Firmen AEG, BASF, Bosch, Siemens und VARTA.

Man sieht aus Tabelle 3, dass Platin ein sehr guter

Katalysator ist für sämtliche Brennstoffe und für Sauerstoff. Für einen wirtschaftlichen Einsatz in breitem Masse ist Platin jedoch zu teuer und zu selten (Platinpreis im Oktober 1979: 42,60 DM/g). Auf die Problematik des wirtschaftlichen Einsatzes von Platin wird in Abschnitt 4.2.2.1 näher eingegangen.

### 3.1 Katalysatoren für Zellen mit alkalischem Elektrolyt

Schon verhältnismässig zeitig [2,4] wurde gezeigt, dass Raney-Nickel die anodische Oxydation von Wasserstoff in alkalischem Elektrolyten sehr gut katalysiert. Das Raney-Metall wird dazu mit Carbonylnickel zu «DSK»-(Doppelskelett-Katalysator-)Elektroden gesintert, aus denen anschliessend das Aluminium mit KOH herausgelöst wird, so dass die Elektroden «aktiviert» werden [23]. Das Raney-Nickel kann auch ohne Sintern zu mechanisch stabilen Elektroden geformt werden, zum Beispiel als gestützte Elektrode [15,22], bei der der pulverförmige Katalysator auf der Gasseite von einem Kontaktnetz, auf der Elektrolytseite von Glasfaser- oder Asbestpapier begrenzt wird, das wohl den Elektrolyten, nicht aber das Reaktionsgas durchtreten lässt. Es ist auch möglich, durch Zusatz von PTFE, das schon bei tiefen Temperaturen (370°C) sintert, stabile Elektroden zu bilden [24].

Die Oxydation von Hydrazin,  $N_2H_4$ , ist ebenfalls mit recht hohen Stromdichten möglich, wobei hierfür viele Metalle als Anodenmaterialien geeignet sind. Dem Vorteil, mit Hydrazin einen flüssigen Brennstoff einsetzen zu können, steht dabei dessen wesentlich höherer Preis sowie dessen Giftigkeit gegenüber. Die hohe Selbstersetzung des Hydrazins in seine Elemente und in Ammoniak im Kontakt mit den metallischen Katalysatoren kann durch Zulegen von Quecksilber herabgesetzt werden.

Obwohl es bei kohlenstoffhaltigen Brennstoffen in alkalischen Elektrolyten – wie bereits erwähnt – zur Bildung von Karbonaten kommt, kann diese Kombination in speziellen Einsatzfällen interessant sein, wenn nämlich das Elektrolyt/Brennstoffgemisch von Fall zu Fall erneuert wird. Man kann auf diese Weise mit gelösten Brennstoffen handliche Zellen im niedrigen Leistungsbereich realisieren. In Frage kommen dafür Alkohole [25–27] und Formiat [28], wobei sich Legierungen von Platinmetallen günstiger erwiesen haben als Platin allein, z. B. Raney-Palladium/Ruthenium für den Methanolumsatz [25]. Kohlenoxid kann zwar an Platin kurzfristig mit hohen Stromdichten umgesetzt werden, doch führt die feste Adsorption von CO an Pt rasch zu einer Inhibierung der Oxydationsreaktion.

Für den kathodischen Prozess kann an Stelle von reinem Sauerstoff auch der Sauerstoff der Luft eingesetzt werden, besonders vorteilhaft mit Hilfe luftatmender Kathoden [29], die auf der Luftseite aus porösem PTFE aufgebaut sind, das die Diffusion von Sauerstoff an den Katalysator ermöglicht, das Durchtreten des Elektrolyten an die Umgebung dagegen verhindert. Die Arbeitsweise mit Luft ergibt eine Ver-

schlechterung des Potentials, das gelegentlich nur 30 mV, häufig aber bis zu 100 mV niedriger liegt als bei Sauerstoffbetrieb. Als Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion kommen einige Kohlesorten sowie vor allem Silber in Betracht, das Stromdichten von 300 mA/cm<sup>2</sup> ermöglicht. Das Silber wird entweder in DSK-Elektroden mit Calcium als unedler Komponente eingesetzt, oder aber – zur Reduzierung der Silbermenge – auf einem Kohleträger [30] oder schliesslich in PTFE [24]. Silber zeigt im Langzeitbetrieb eine Aktivitätsabnahme, die auf Rekristallisation zurückzuführen ist. Durch Zugabe der Oxide von Titan, Nickel und Wismut zu Silber lässt sich dieses stabilisieren [31].

### 3.2 Katalysatoren für Zellen mit saurem Elektrolyt

Die im sauren Elektrolyten erhältlichen Stromdichten sind im allgemeinen erheblich geringer als die Stromdichten in alkalischer Lösung. Die für die Praxis interessanten Brennstoffe Methanol, Methan, Ethan und Propan sind nur an Platin oder anderen Platinmetallen anodisch oxydierbar – ein gravierender Nachteil, der die technische Nutzung der Brennstoffzelle bisher ausschliesst. Auch für phosphorsauren Elektrolyten und Wasserstoffumsatz sind lediglich diese Edelmetalle geeignet. Die inzwischen gefundenen und in Tabelle 3 zusammengestellten edelmetallfreien Katalysatoren besitzen Aktivitäten, die erheblich unter denjenigen von Platin liegen. Ein Teil dieser Katalysatoren ist ausserdem im Langzeitbetrieb nicht genügend stabil, diese Katalysatoren verlieren vor allem bei höheren Temperaturen ihre Aktivität. Diese Tatsache führt dazu, dass im Rahmen der geplanten und teilweise realisierten Brennstoffzellengrossprojekte in den USA (vgl. Abschnitt 4.2) keiner der hier genannten edelmetallfreien Katalysatoren zum Einsatz kommt.

Schon 1968 entdeckten *Böhm* und *Pohl* [32] die katalytische Aktivität von Wolframcarbid, WC, für den Umsatz von Wasserstoff in Schwefelsäure. Später konnte gezeigt werden, dass die partiell mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche des WC den guten  $H_2$ -Umsatz bedingt, eine Aktivitätserhöhung kann erreicht werden durch eine spezielle anodische Oxydation und durch Einbau von Silber in das Wolframcarbid [33,34].

WC besitzt nur geringe katalytische Aktivität für den CO-Umsatz. Von Bedeutung ist aber, dass es – anders als Platin – durch CO nicht inhibiert wird. Auf diese Weise ist es nämlich möglich, den Wasserstoff durch katalytische Spaltung von Methanol oder anderen kohlenstoffhaltigen Brennstoffen zu erzeugen und das Reaktionsgas ohne Reinigung von dem gleichzeitig entstandenen Kohlenoxid der Brennstoffzelle zuzuführen.

Mehrere Phosphide von Metallen aus der Eisengruppe sowie einige ternäre Verbindungen dieser Metalle mit P, As, Sb, S, Se und Te besitzen ebenfalls eine gewisse katalytische Aktivität für die Wasserstoffoxydation in Schwefelsäure [35,53].  $CoP_3$ , die aktivste Verbindung

aus dieser Gruppe, besitzt in 1 m  $H_2SO_4$  beispielsweise Austauschstromdichten von  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$  bei  $22^\circ\text{C}$  und  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mA/cm}^2$  bei  $75^\circ\text{C}$ . Mit gestützten Elektroden und einer Katalysatorbelegung von  $200 \text{ mg/cm}^2$  konnten damit bei  $70^\circ\text{C}$  Stromdichten von  $200 \text{ mA/cm}^2$  bei einer Polarisation von  $100 \text{ mV}$  erreicht werden. Die Strom/Spannungsdiagramme von drei Verbindungen dieses Typs sind in Abb. 4 zusammengestellt. Von Nachteil ist bei allen diesen Verbindungen die Korrosion, die mit steigenden Potentialen stark zunimmt. Vom theoretischen Gesichtspunkt aus ist interessant, dass sämtliche aktiven Verbindungen aus dieser Klasse Halbleiter sind, während verwandte, aber inaktive Verbindungen wie beispielsweise  $NiP_3$  metallische Leitfähigkeit besitzen.

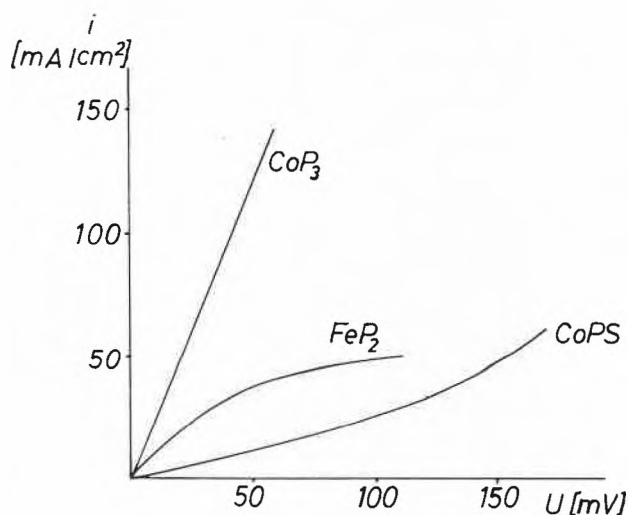


Abb. 4: Strom/Spannungs-Diagramme für den Wasserstoffumsatz ( $pH_2 = 2 \text{ bar}$ ) bei Katalysatorbelegungen von jeweils  $200 \text{ mg/cm}^2$  in  $2,5 \text{ m H}_2\text{SO}_4$  bei  $70^\circ\text{C}$  (nach [35])

Unter den zahlreichen Chelaten mit organischem Gerüst, die im Rahmen der Brennstoffzellenforschung untersucht wurden und von denen mehrere kathodische Aktivität für die Sauerstoff-Reduktion besitzen, ist nur eine Verbindung, die auch anodische Reaktionen zu katalysieren vermag. Diese, der Kobaltkomplex des

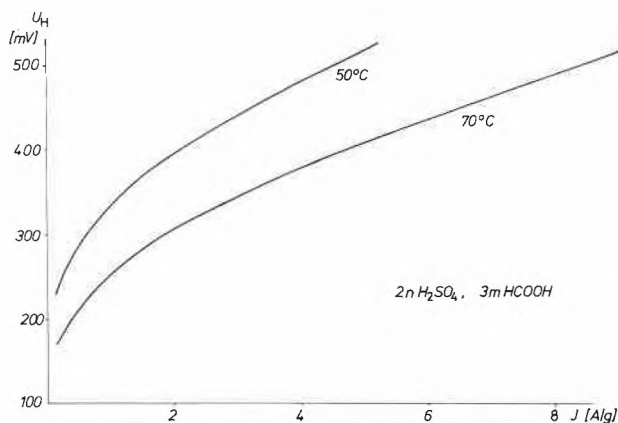


Abb. 5: Strom/Spannungs-Diagramme für die anodische Oxydation von  $3 \text{ m}$  Ameisensäure an CoTAA in  $2 \text{ n H}_2\text{SO}_4$

Dihydrodibenzotetraazaannulens («CoTAA», Strukturformel in Abb. 6), besitzt die ausserordentlich hohe Aktivität von  $11 \text{ A/g}$  bei  $500 \text{ mV}$  für den Umsatz von Ameisensäure, von  $10,5 \text{ A/g}$  für Oxalsäure und  $7,5 \text{ A/g}$  für Hydrazin. Formaldehyd und Kohlenoxid werden mit geringeren Stromdichten umgesetzt [36,37]. Die Strom/Spannungskurven bei zwei Temperaturen zeigt Abb. 5. Die für die hohe Umsatzrate verantwortliche Substanz ist vermutlich nicht das unveränderte Chelat, sondern ein partiell oxidiertes polymeres Zwischenprodukt, das sich bei Potentialen zwischen  $650$  und  $800 \text{ mV}$  bildet [37]. Die oben genannten, mit hoher Geschwindigkeit an CoTAA oxydierbaren Verbindungen sind jedoch wegen ihres geringen Energieinhalts, ihres Preises oder ihrer Handhabbarkeit nicht geeignet als Brennstoffe für einen Einsatz auf breiter Basis.

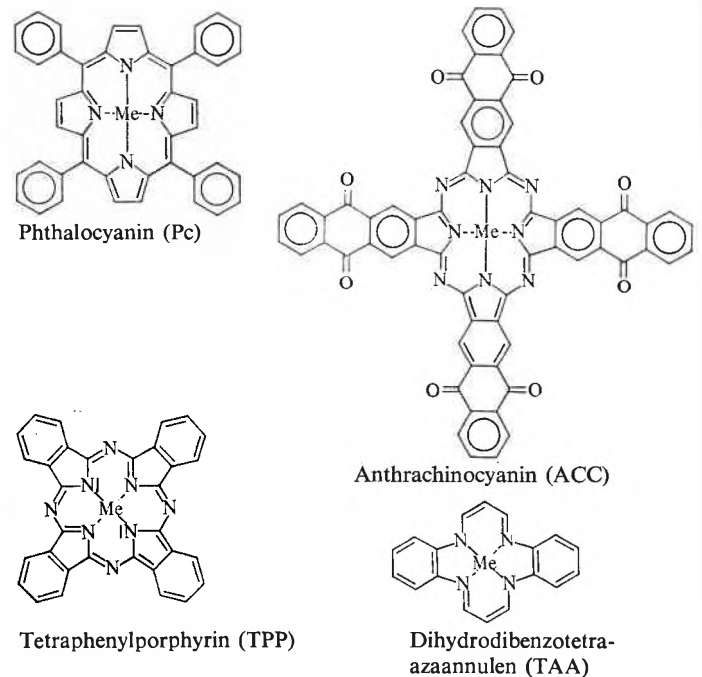


Abb. 6: Strukturen von elektrokatalytisch aktiven  $N_4$ -Chelaten

Besonders intensiv bearbeitet wurden Katalysatoren für die kathodische Sauerstoffreduktion in Schwefelsäure. In diesem Medium besitzt Kohle ohne Vorbehandlung praktisch keine Aktivität. Durch Sintern in  $NH_3$ -Atmosphäre bei Temperaturen bis zu  $1000^\circ\text{C}$  – wobei stickstoffhaltige Gruppen auf dem Kohlenstoff fixiert werden – kann Kohle aktiviert werden [38], ohne jedoch dadurch ein technisch interessanter Katalysator zu werden. Thiospinelle von mehreren Übergangsmetallen besitzen bessere Aktivitäten [39,40], sind jedoch im Langzeitbetrieb nicht genug beständig. Ähnliches gilt für die meisten Chelatkatalysatoren mit organischem Gerüst, von denen mehrere als katalytisch aktiv beschrieben wurden, und zwar Eisen-Phthalocyanin (FePc) [36,41–46,54–55], CoTAA [47–49], Kobalt-Tetraphenylporphyrine (CoTPP) [50–51,56] und Eisen-Anthrachinocyanin (FeACC) [52]. Da diese

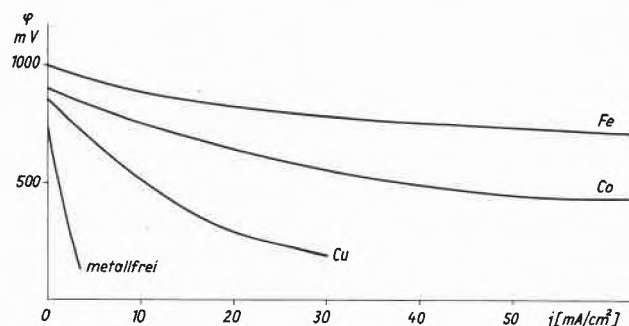


Abb. 7: Aktivität polymerer Phthalocyanin-Elektroden mit verschiedenen Zentralatomen in 4,5 n  $H_2SO_4$  (nach [42])

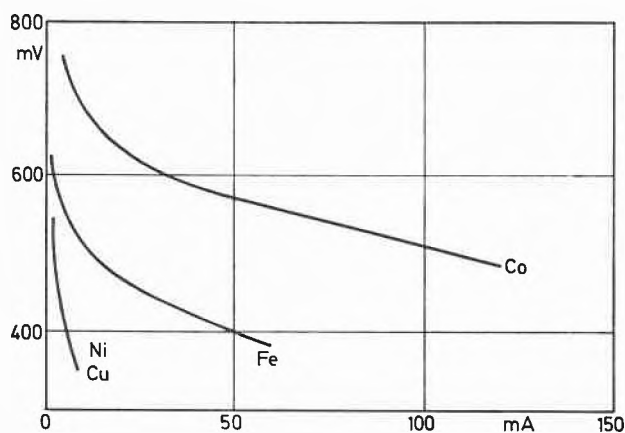


Abb. 8: Strom/Spannungs-Diagramme für die Sauerstoffreduktion an Metallporphyrinen in 3 n  $H_2SO_4$

Verbindungen Nichtleiter sind, müssen sie auf einen Träger, meist Kohle, aufgebracht werden, im allgemeinen durch Ausfällen aus konzentrierter Schwefelsäure oder organischem Lösungsmittel. Bei einigen dieser Chelate verhält sich der Träger nicht inert, vielmehr hängt die Aktivität des Katalysators stark von der Art der als Substrat gewählten Kohle ab [36, 41–43]. Abb. 6 zeigt die Strukturen der bisher als aktiv beschriebenen Chelate, Abb. 7 und 8 Strom/Spannungs-Kurven polymerer Phthalocyanine (stationäres I/U-Diagramm) bzw. Porphyrine (potentiodynamisches I/U-Diagramm), in beiden Fällen mit verschiedenen Zentralatomen. Man erkennt, dass sämtliche als aktiv beschriebenen Chelate  $N_4$ -Koordination aufweisen. Es ist möglich, zumindestens einige dieser Chelate durch thermische Behandlung [37] wie auch durch gezielte Synthese in Richtung eines höheren Polymerisationsgrads [57] zu stabilisieren, so dass sie ihre Aktivität über längere Zeit behalten. Als besonderen Vorteil aller dieser Chelate muss noch hervorgehoben werden, dass sie keinerlei anodische Aktivität besitzen, so dass an ihnen bei Gegenwart oxydierbarer Stoffe, z.B. Methanol, kein Mischpotential auftreten kann, das erheblich schlechter liegt als das reine Sauerstoffpotential. Derartige Mischpotentiale sind unter diesen Bedingungen an Platinmetallen von erheblichem Nachteil.

### 3.3 Zum Mechanismus der kathodischen Reduktion

Zum Mechanismus der kathodischen Reduktion des Sauerstoffs an Metallchelaten liegt eine Fülle von experimentellen Ergebnissen mit Interpretationsversuchen vor, so dass sich hier eine zusammenfassende Darstellung rechtfertigt.

Den Zusammenhang zwischen Struktur und elektrokatalytischer Aktivität untersuchten *Jahnke, Schönborn* und *Zimmermann* [37, 58] an 67 Chelaten unterschiedlichster Strukturen. Variiert wurde sowohl das Zentralatom (Fe, Co, Ni, Cu, Mn, soweit synthetisierbar) als auch das organische Gerüst. Dabei wurde für das äussere Gerüst der Einfluss von Substituenten, von Heteroatomen im Ring und der Vergrößerung des  $\pi$ -Elektronensystems, zum Beispiel durch Polymerisation, studiert. Die Bindungsverhältnisse unmittelbar am Zentralatom wurden durch dessen Koordination verändert, und zwar wurden Komplexe mit  $N_4^-$ ,  $N_2O_2^-$ ,  $N_2S_2^-$ ,  $O_4^-$  und  $S_4^-$ -Koordination untersucht. Aus diesen Ergebnissen lassen sich einige allgemeine Regeln ableiten:

- Die Natur des Zentralatoms hat den grössten Einfluss auf die katalytische Aktivität des damit hergestellten Chelates, und zwar besitzen Verbindungen mit Fe die grösste Aktivität, gefolgt von Co und Ni. Die Aktivität von Cu und Mn ist meist erheblich geringer. Das Zentralatom ist vermutlich der Ort der katalytischen Reaktion.
- Der Einfluss der Koordination ist nur wenig schwächer. In den meisten Fällen sind  $N_4$ -Chelate die aktivsten, gefolgt von  $N_2O_2$ -koordinierten. Verschiedene Zentralatome bedingen hier allerdings gelegentlich eine andere Reihenfolge.
- Der Einfluss des äusseren organischen Skeletts ist gering und manchmal nicht eindeutig, so kann der Einbau der Heteroatome N und S in einen äusseren Benzolring in einigen Fällen die Aktivität steigern, in anderen herabsetzen.
- Die Verbesserung der Aktivität bei Vergrößerung des  $\pi$ -Elektronensystems durch Polymerisation ist wahrscheinlich auf eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit zurückzuführen.

*Behret, Clauberg* und *Sandstede* untersuchten den Mechanismus der Sauerstoffreduktion mit Hilfe der rotierenden Scheibe-Ring-Elektrode an Tetraazaanulenen [59], Tetraphenylporphyrinen [60] und – neben anderen Verbindungen – an Phthalocyaninen [61]. Ein besonderer Vorteil dieser Methode [62] ist die Möglichkeit, das bei der Sauerstoffreduktion entstehende  $H_2O_2$  quantitativ bestimmen zu können. Je nach Art des Katalysators können sich in Parallelreaktionen sowohl  $H_2O_2$  als auch  $H_2O$  bilden. Das  $H_2O_2$  kann dabei je nach Bedingungen entweder chemisch oder elektrochemisch zersetzt werden bzw. weiter reagieren oder aber Endprodukt der Reaktion sein.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeiten sind:

- Die verschiedenen Chelate katalysieren die Sauerstoffreduktion in Richtung verschiedener Reaktionswege:
- an CoTAA läuft ein Zweielektronenschritt ab, der zur Bildung von  $H_2O_2$  als Hauptprodukt führt.  $H_2O_2$  ist stabil, es wird weder weiterreduziert noch heterogen zu Sauerstoff und Wasser zersetzt.
- an TPP wird im Unterschied dazu nur wenig  $H_2O_2$  gebildet, das Hauptprodukt ist hier  $H_2O$ . Je nach Art von Zentralatom, Potential und pH-Wert ergeben sich quantitative Unterschiede im Verhältnis  $H_2O_2 : H_2O$ .
- am FePc (wie interessanterweise auch am Hämoglobin) läuft die Reaktion in einem Vierelektronenprozess durch bis zum  $H_2O$ . Im praktisch interessanten Potentialbereich oberhalb von 600 mV wird nur spurenweise  $H_2O_2$  gebildet. Für neutrales Medium war schon früher an FePc die direkte Reduktion des Sauerstoffs zu  $H_2O$  gefunden worden [43].

Die experimentellen Befunde ermöglichen eine qualitative Deutung des Mechanismus der Sauerstoffreduktion an den Chelaten. Die Chelate liegen wahrscheinlich flach auf den Kohleträgern, so dass das Zentralatom eine oktaedrische Konfiguration eingehen kann: die vier Bindungen zu den Stickstoffatomen liegen in der Molekülebene, senkrecht dazu steht eine fünfte Verknüpfung zum Substrat, wobei alkalische Gruppen des Trägers günstig wirken können [41,42], indem sie auf die sechste Koordinationsstelle, die für den Sauerstoff zur Verfügung steht, aktivierend wirken. Ein analoger Einfluss basischer Moleküle bei der biologischen Oxydation mit Hilfe von Porphyrinen ist seit längerem bekannt.

Der erste Schritt der Sauerstoffreduktion besteht vermutlich in dem partiellen Elektronenübergang vom Zentralatom in die antibindenden  $\pi$ -Orbitale des Sauerstoffs während der Bildung des Chelat/Sauerstoff-Adsorptionskomplexes [37]. Da die Orbitalenergien zum Beispiel des Kobalt sehr stark von dessen Umgebung abhängen [63], lassen sich qualitativ die Einflüsse von Träger und Koordination erklären.

Nach Sandstede und Mitarbeitern [59-61] liegt im sauren Milieu für alle drei untersuchten Chelate der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Übertragung des ersten Elektrons auf den Sauerstoff. Dies scheint auch für Porphyrine in alkalischem Medium zu gelten, bei Tetraazaannulen und Phthalocyaninen dagegen ist hier die zweite Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend.

#### 4. Brennstoffzellenaggregate

Da in jüngster Zeit eine detaillierte Übersicht über die bisher gebauten Brennstoffzellenaggregate erschienen ist [20], soll an dieser Stelle nur so weit darauf eingegangen werden, dass die Entwicklungsrichtungen erkennbar werden. Dabei wird unterschieden zwischen den Arbeiten in Europa und in den USA, da die

Schwerpunkte in beiden Erdteilen zeitweise anders lagen und noch liegen.

##### 4.1 Arbeiten in Europa

###### 4.1.1 Zellen mit alkalischem Elektrolyten

Der weitaus grösste Aufwand für den Bau von kompletten Brennstoffzellen-Aggregaten galt den alkalischen Wasserstoff/Sauerstoffzellen, wobei der Wasserstoff entweder aus Druckflaschen entnommen oder durch katalytische Spaltung von  $NH_3$  oder  $NaBH_4$  erzeugt wurde. Der Sauerstoff stammte ebenfalls aus Druckflaschen oder wurde durch  $H_2O_2$ -Zersetzung erzeugt oder aber der Luft entnommen. Katalysatoren waren im allgemeinen Raney-Nickel in der Anode und Silber in der Kathode, die normalen Arbeitstemperaturen lagen zwischen 60 und 80°C. Varta und Siemens entwickelten auf dieser Basis Anlagen mit Leistungen zwischen einigen Watt und 30 kW, für die Lebensdauern bis zu mehreren tausend Stunden angegeben werden. Mehr als 10 Jahre arbeitete eine Zellvariante bei sehr kleiner Stromdichte von 3 mA/cm<sup>2</sup> und Umgebungstemperatur, die zwischen -20 und +40°C schwankte. Derartige Zellen sind für eine wartungsfreie Stromversorgung über längere Zeiten hinweg bei kleinem Leistungsbedarf (25 W) gedacht.

Hydrazin/Luft-Zellen mit gelöstem Brennstoff ermöglichen demgegenüber sehr hohe Leistungsdichten und ein Leistungsgewicht von 6 kg/kW. Anlagen dieses Typs mit Leistungen bis zu 100 kW wurden gemeinsam von der französischen Firma Alstom und der amerikanischen Exxon gebaut.

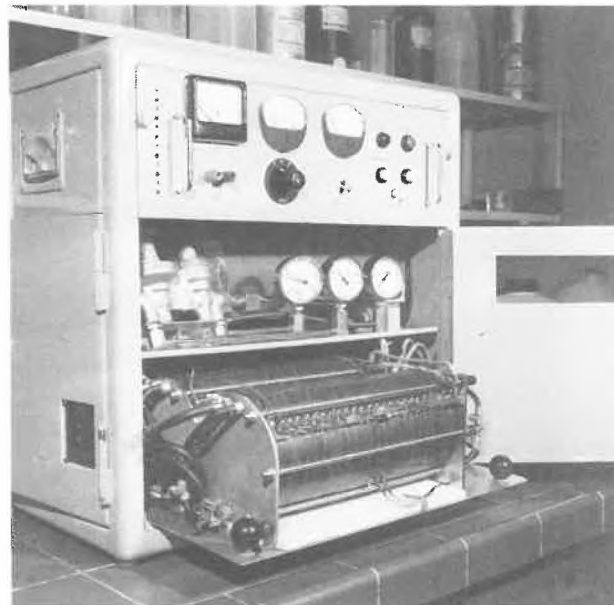


Abb. 9: 100 W Methanol/Sauerstoff-Batterie der Robert Bosch GmbH (Brennstoffzellenbatterien herausgezogen)

Bosch baute zur Demonstration und Erprobung Methanolzellen mit alkalischem Elektrolyten [17]. KOH und  $CH_3OH$  wurden, gesteuert von einer elektronischen Schaltung, in Abhängigkeit von der abge-

nommenen Leistung der Zelle zugeführt, das verbrauchte Gemisch Elektrolyt/Brennstoff wurde verworfen. Anodenkatalysator war eine Raney-Ruthenium-Palladium-Legierung, als Kathodenkatalysator wurde Silber eingesetzt. 100 W-Sauerstoff/Methanolzellen mit Sauerstoff aus Druckflaschen (Abb. 9) und 50 W-Zellen mit luftatmenden hydrophoben Kathoden, beides in Filterpressenbauweise, wurden gebaut und erprobt. Nach 10000 Betriebsstunden während 8 Jahren wiesen die Zellen noch 90% der Nennkapazität auf.

Zellen ähnlicher Leistung wurden an der Universität Bonn auf der Basis Formiat/Luft, ebenfalls mit Platinmetallen als Katalysator, gebaut. Formiat, ein Oxydationsprodukt des Methanols in alkalischer Lösung, liefert zwar eine geringere Ah-Zahl als Methanol, hat andererseits aber den Vorteil einer höheren Klemmenspannung und wird auch bei tiefen Temperaturen ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) noch rasch oxydiert.

#### 4.1.2 Zellen mit schwefelsaurem Elektrolyten

Der Bau von Brennstoffzellenaggregaten mit saurem Elektrolyten wurde in Europa vergleichsweise mit weit weniger Aufwand betrieben. Die AEG-Telefunken entwickelte Zellen bis zu 1 kW Leistung mit Wolframcarbid als Anoden- und Platin auf Kohle als Kathodenkatalysator. Der Brennstoff ist verunreinigter Wasserstoff, der in einem Methanolspalter erzeugt wird, Oxydationsmittel ist Luft, Elektrolyt 2 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Bei der Betriebstemperatur von  $70^{\circ}\text{C}$  wird eine beachtliche Stromdichte von  $100 \text{ mA/cm}^2$  bei einer Zellspannung von 0,5 V erreicht.

#### 4.1.3 Bio-Brennstoffzellen

Eine Sonderstellung hinsichtlich der Art des Elektrolyten, des Brennstoffs und der Leistung nehmen die Bio-Brennstoffzellen ein, die in den Körper implantiert werden und aus der Gewebsflüssigkeit ihren Brennstoff, entweder Glucose [64] oder Aminosäuren [65], wie auch den Sauerstoff entnehmen. Da beide Betriebs-

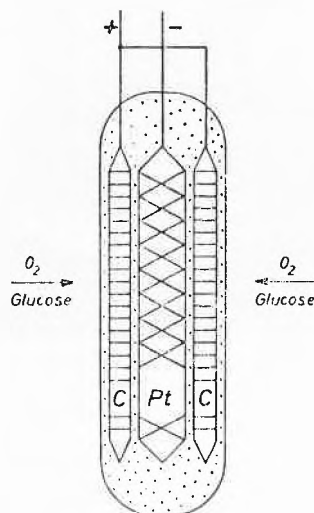


Abb. 10: Elektrodenanordnung in einer Biobrennstoffzelle

stoffe aus derselben Flüssigkeit angeboten werden, ist es erforderlich, entweder zwei selektive Elektroden einzusetzen oder aber eine selektive Elektrode, die den einen Betriebsstoff quantitativ entfernt, so dass lediglich die andere Komponente an die unspezifisch arbeitende Elektrode gelangt. Wie Abb. 10 zeigt, wird dies durch eine ringförmig angeordnete Kohlelektrode erreicht, die nahe dem Sauerstoff-Grenzstrombereich arbeitet und auf diese Weise lediglich den Brennstoff Glucose an die Platin-Anode gelangen lässt. Bei Siemens sind derartige Zellen in einem fortgeschrittenen Entwicklungsstadium, sie wurden bereits im Tierversuch erprobt [64]. Die Zellen sind mit 3 ml sehr klein und liefern bei einer Zellspannung von 575 mV eine Leistung von  $40 \mu\text{W}$ . Abb. 11 zeigt Spannungs- und Leistungsverlauf einer solchen Zelle in vitro unter physiologischen Bedingungen bei  $37^{\circ}\text{C}$  und einem Aussenwiderstand von  $10 \text{ K}\Omega$ . In Abhängigkeit von der Betriebszeit können bis zu 18 der 24 Elektronen der Glucose genutzt werden.

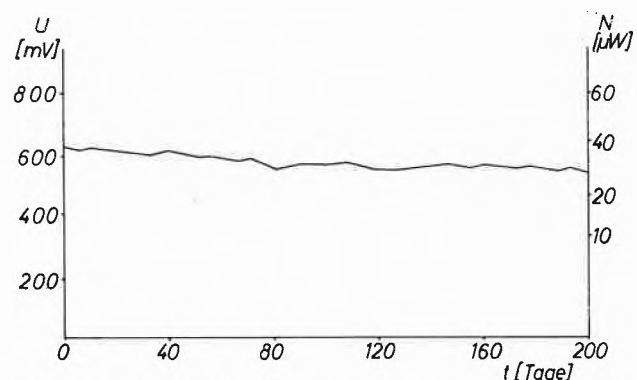


Abb. 11: Langzeitstabilität einer Biobrennstoffzelle von  $20 \text{ cm}^2$  Elektrodenfläche unter physiologischen Bedingungen bei  $37^{\circ}\text{C}$

Derartige Zellen sind gedacht zum Betrieb der Reizelektrode eines Herzschrittmachers. Die Anforderungen an Zellen für den Organersatz (z. B. für ein künstliches Herz 10 W) sind wesentlich härter und derzeit noch nicht zu erfüllen.

## 4.2 Entwicklungen in den USA

Die Brennstoffzellen-Entwicklung in den USA ist zwar mit derjenigen in Europa verknüpft, zeichnet sich jedoch durch einige spezifische Entwicklungsrichtungen aus, die in sehr breitem Massstab verfolgt wurden. Der materielle Aufwand dafür liegt um mindestens eine Zehnerpotenz höher als der Aufwand in Europa. Kennzeichnend ist noch, dass man in den USA im wesentlichen auf die altbekannten Katalysatoren Nickel, Platin und Kohle setzte und diese modifizierte, ohne jedoch in grösserem Massstab nach neuen Katalysatoren zu suchen.

### 4.2.1 Brennstoffzellen für die Raumfahrt

Brennstoffzellen haben für ihren Einsatz in der Raumfahrt so gravierende Vorteile gegenüber konventio-

nellen Energiequellen, dass ohne sie die Gemini- und Apollo-Raumflugprogramme nicht hätten durchgeführt werden können. Entscheidend sind vor allem zwei Gesichtspunkte: da ihre Betriebsstoffe Wasserstoff und Sauerstoff als Betriebsstoffe des Raketenantriebs ohnehin an Bord sind, erübrigt sich die Mitnahme zusätzlicher Materialien und Anlagen. Auch Wasser zum persönlichen Gebrauch der Astronauten einschliesslich des Trinkwassers braucht nicht zusätzlich ins All transportiert zu werden, da es als Reaktionsprodukt der Brennstoffzellenreaktion in guter Reinheit entsteht.

Die als erstes im Weltraum, und zwar im Gemini-Projekt, eingesetzten Brennstoffzellen stammen aus den Laboratorien der General Electric. Sie verwenden als Elektrolyt Kationenaustauscher (vgl. Tabelle 2), auf die die Platin-Katalysatoren in dünner Schicht aufgebracht wurden mit einer hydrophoben PTFE-Schicht auf der Gasseite. Zwei dieser Zellen mit je 1 kW Leistung liefern bei üblicher Belastung pro Tag 6 bis 7 Liter Wasser. Anfängliche Schwierigkeiten mit der Kationenaustauschermembran, vor allem hinsichtlich der tolerierbaren Temperatur-Obergrenze und der Beständigkeit der Membranen, konnten durch den Einsatz sulfonierter teilweise fluorierter Polystyrol- («Nafion»-)Membranen behoben werden, so dass die Zellen nun bei Temperaturen zwischen 80 und 100°C betrieben werden können, wo sie Stromdichten von 100 mA/cm<sup>2</sup> bei einer Zellspannung von 600 mV liefern [66]. Es ist erstaunlich, dass dieser recht aussichtsreiche Zellentyp gegenüber den in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 behandelten Brennstoffzellen immer mehr in den Hintergrund getreten ist.

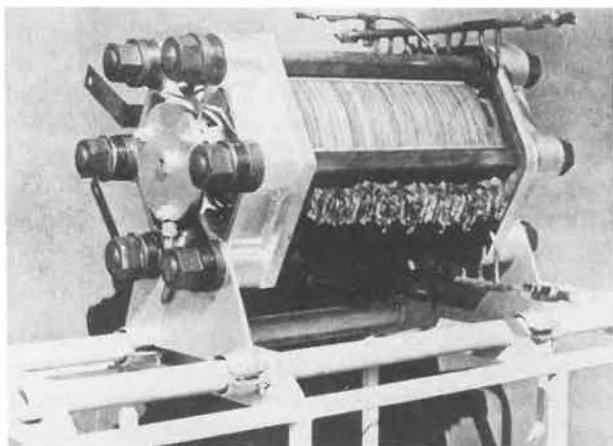


Abb. 12: 40-Zellen-Elektrodenpaket nach Bacon

Die Brennstoffzellen aus dem Apollo-Programm (Mitteltemperatur-Zellen) fassen auf europäischen Arbeiten aus den fünfziger Jahren. Die seinerzeit von Bacon [67–70] entwickelte Zelle (Abb.12) wurde von der amerikanischen Firma Pratt and Whitney United Technologies wesentlich verbessert, so dass sie schliesslich zur Energielieferung im Rahmen der Mondlande-

flüge Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre diente. Abb.13 zeigt einen solchen Modul, der 90 cm hoch ist, einen Durchmesser von 42 cm besitzt und 100 kg wiegt. Bei einer normalen Betriebstemperatur zwischen 220 und 230°C liegen Leistung und Spannung eines solchen Aggregats zwischen 563 W und 1420 W bzw. 27 und 31 V. Elektrolyt ist 85%ige Kalilauge. Drei derartige Moduln waren pro Raumschiff eingesetzt und bewährten sich.

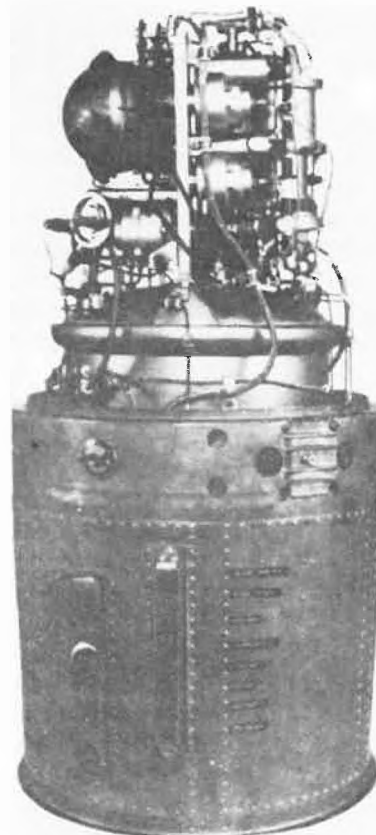


Abb. 13: Brennstoffzellenmodul aus dem Apollo-Programm

#### 4.2.2 Das gegenwärtige amerikanische Brennstoffzellenprogramm

Es erwies sich als schwierig, die im Rahmen der Gemini- und Apollo-Entwicklung erworbenen Kenntnisse der Brennstoffzellen-Fertigung für einen wirtschaftlichen Einsatz dieser Aggregate zu nutzen – also «to bring the fuel cell back to the earth», wie es die Amerikaner formulierten. Die Arbeiten bei United Technologies in den Jahren von 1967 bis 1975 wurden nahezu ausschliesslich aus privaten Mitteln, u.a. im Rahmen des «TARGET»-Projekts (*Team to Advance Research on Gas Energy Transformation*) finanziert und mündeten ab 1976 in ein «National Fuel Cell Programm», das vom Department of Energy (früher ERDA, *Energy Research and Development Agency*) koordiniert wird und für 1979 z.B. ein Budget von 63 Millionen Dollar umfasst, von denen 55% direkt aus Steuermitteln stammen. Etwa 20 Institutionen,

neben United Technologies unter anderem noch General Electric, das Institute of Gas Technology und das Argonne National Laboratory, sind an dieser Entwicklung massgeblich beteiligt. Die Brennstoffzellen der 1. und 2. Generation sind für Kleinkraftwerke vorgesehen.

Die wesentlichste Motivation, Steuergelder in so hohem Masse zur Brennstoffzellenförderung auszugeben, ist energiepolitisch bedingt: da die Brennstoffzellen umweltfreundlich sind, also weder schädliche Abgase noch Lärm verursachen, können sie mitten in Wohngebieten installiert werden. Das bedeutet, dass man, anders als bei konventionellen Kraftwerken, nicht nur den rein elektrischen Wirkungsgrad nutzen kann, sondern zusätzlich die Abwärme zur Warmwasserbereitung und Heizung vor allem von Wohnungen. Auf diese Weise werden Wirkungsgrade zwischen 85 und 90% erreicht. Man erwartet ab 1985 eine Einsparung an Öl von mindestens 275000 barrel pro Tag (1 barrel = 0,159 m<sup>3</sup>), ab 1990 von 800000 barrel täglich für den Fall, dass dieses Brennstoffzellenprogramm erfolgreich abgeschlossen werden kann. Das Unabhängigmachen von ausländischen Erdöllieferungen ist damit ein anderer wesentlicher Gesichtspunkt der Motivation. Ein weiterer Vorteil ist der Modul-Aufbau der Anlagen, bei dem die Anlagengrösse flexibel dem Bedarf angepasst werden kann.

#### 4.2.2.1 Brennstoffzellen der ersten Generation

Elektrolyt für die «Brennstoffzellen der 1. Generation» ist konzentrierte Phosphorsäure, die von einer inerten porösen Matrix aufgesaugt und dadurch teilweise immobilisiert wurde und mit einem Elektrolytreservoir in Verbindung steht [71]. Als Katalysator sowohl der Anode als auch der Kathode dient Platin auf Aktivkohle mit Belegungsdichten von 0,8 bzw. 0,3 mg/cm<sup>2</sup>. Beide Elektroden sind direkt auf die poröse Matrix aufgebracht und über Graphitpapier kontaktiert. Die Betriebsstoffe, ungereinigter Wasserstoff und Luft, werden über die anschliessenden Gasräume zugeführt. Der Wasserstoff wird in einer Dampfreformierung zum Beispiel aus Erdgas erzeugt und direkt in die Zelle geleitet. Da dieser Brennstoff Kohlenoxid enthält, das, wie bereits erwähnt, die Aktivität des Platins inhibiert, hat man die ursprünglich konzipierte Betriebstemperatur von 155°C auf 190°C erhöht. Bei dieser höheren Temperatur liegt das Gleichgewicht mehr auf der Seite der CO-Desorption. Dieser Vorteil wird allerdings weitgehend aufgehoben durch die bei der höheren Temperatur verstärkte Neigung des Platin zur Rekristallisation und damit zur Aktivitätsabnahme bei längerer Betriebsdauer. Als Leistungsdichten werden Werte zwischen 110 und 220 mW/cm<sup>2</sup> angegeben, als elektrischer Wirkungsgrad unter Einschluss des Reformers 38%, mit Nutzung der Abwärme 85%.

Nachdem Anlagen bis zu 1 MW Leistung gebaut und firmenintern erprobt wurden, wird gegenwärtig eine 4,5-MW-Einheit in einem Wohngebiet in Manhattan

installiert, die Anfang 1980 Leistung an das öffentliche Netz abgeben soll. Als erwartete Lebensdauer werden 6700 Stunden genannt, durch Verbesserungen hofft man, die konkurrenzfähige Betriebsstundenzahl von 40000 Stunden erreichen zu können [71]. Die Kosten dieser Anlage werden über 10000 \$/KW liegen, weitere Anlagen der gleichen Bauart sollen nur noch 1000 \$/KW kosten. Als projektierte Investitionskosten für ein derartiges Brennstoffzellen-Kraftwerk ab 1985 werden Beträge von 350 \$/KW genannt, eine Jahresproduktion von mindestens 500 MW vorausgesetzt. Konkurrenzfähig sollen Brennstoffzellen sein ab 180 \$/KW bei einer Lebensdauer von mehr als 40000 Stunden (rund 4 ½ Jahre). Dem Vernehmen nach soll ein japanisches Konsortium ein Brennstoffzellenkraftwerk von ebenfalls 4,5 MW zur Erprobung und Demonstration in Japan gekauft haben.

Eine kritische Bewertung dieses Brennstoffzellentyps zeigt dessen Problematik: So ist der rein elektrische Wirkungsgrad von 38% relativ niedrig. Er ist vor allem bedingt durch das niedrige Potential der Kathode. Sollte dieses verbessert werden können, so muss mit einer verstärkten Korrosion von Kohleträger und Graphit-Kontaktmaterial gerechnet werden, die bei höheren Potentialen anfälliger werden. Einer Verbesserung sind also sehr enge Grenzen gesetzt. Auch stellt die schon erwähnte Betriebstemperatur von 190°C erheblich verschärfte Anforderungen an die Beständigkeit der eingesetzten Materialien einschliesslich der Rekristallisationsgefahr. Neben diesen technischen Problemen existieren auch rein wirtschaftliche: So betragen beim gegenwärtigen (Oktober 1979) Platinpreis von 42,60 DM/g, der notwendigen Belegungsdichte und der Leistungsdichte von 110 mW/cm<sup>2</sup> allein die Platinkosten 426 DM/KW. Unter diesem Gesichtspunkt ist es völlig ausgeschlossen, den ab 1985 erhofften Gesamtpreis von 350 \$/KW zu erreichen und noch weniger, konkurrenzfähig zu werden (180 \$/KW), zumal die für 500 MW erforderliche Platinmenge 5 t beträgt, eine Menge, die bei nahezu 10% des Platinverbrauchs im Jahre 1977 liegt und mit Sicherheit den Platinpreis erheblich in die Höhe treiben würde.

#### 4.2.2.2 Brennstoffzellen der zweiten Generation

Als Alternative zu den Zellen mit phosphorsaurem Elektrolyten wird in den USA auch mit Hochtemperaturzellen gearbeitet. Man kann hier auf den Einsatz des Platins verzichten und deshalb auch sehr unreine, viel CO enthaltende Gase einsetzen, wobei auch das CO umgesetzt wird. Schliesslich ist der rein elektrische Wirkungsgrad von rund 48% bestechend wie auch die Tatsache, dass die Abwärme auf einem erheblich höheren Temperaturniveau (über 600°C) anfällt als bei den Zellen der 1. Generation und sich deshalb wesentlich besser nutzen lässt, zum Beispiel als Prozesswärme in der chemischen Industrie.

Von gravierendem Nachteil ist jedoch die erhebliche Korrosivität der Karbonatschmelzen, die bereits

frühere Arbeiten [72–76] zeigten. Bisher sind keine genügend korrosionsbeständigen Materialien bekannt, und es ist zweifelhaft, ob sie gefunden werden können. Als Primärenergie soll bei diesem Zelltyp Steinkohle eingesetzt werden, die in bekannter Weise mit Wasserdampf und Luft vergast wird, so dass ein Gasgemisch folgender Zusammensetzung entsteht, das direkt der Anode zugeführt wird:

51 % N<sub>2</sub>; 21 % CO; 15 % H<sub>2</sub>; 8 % CO<sub>2</sub>; 3 % H<sub>2</sub>O; 1 % CH<sub>4</sub>; 1 % O<sub>2</sub>.

Abb. 14 zeigt schematisch Aufbau und Reaktionen in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Karbonatschmelze als Elektrolyt. Der Elektrolyt besteht meist aus einem binären eutektischen Gemisch, zum Beispiel aus 62 Mol % Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 38 Mol % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, gelegentlich ist auch ein kleiner Anteil von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthalten. β- oder γ-Lithiumaluminat, LiAlO<sub>2</sub>, dient als Träger. Karbonate und Träger (im Verhältnis 55 : 45) werden bei 490 °C, also unterhalb des Schmelzpunkts, heissgepresst, so dass man eine 1 bis 2,5 mm dicke keramikähnliche Platte erhält. Bei der Arbeitstemperatur der Zelle liegen die Karbonate innerhalb der Matrix in geschmolzener Form vor und ermöglichen die erforderliche CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Leitfähigkeit. Die Anoden bestehen aus Nickel mit einem Porenanteil von 60 bis 70 % und einer mittleren Porenweite von 5 μm. Das Versintern der Poren wird durch Zulegieren kleiner Mengen von Co oder Cr verhindert. Die 0,5 mm dicken Anoden werden durch Anlegen an Edelstahlplatten versteift. Edelstahl wird ebenfalls für die Trennwände und für das Gehäuse eingesetzt.

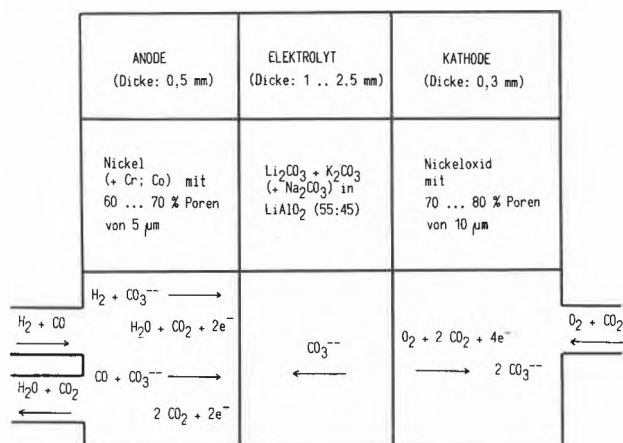


Abb. 14: Aufbau und Reaktionen einer Brennstoffzelle mit Mischkarbonatschmelze (Arbeitstemperatur: 630 °C)

Die Kathoden mit einer typischen Dicke von 0,3 mm bestehen aus Nickeloxid mit 70 bis 80 % Poren einer Weite von durchschnittlich 10 μm und werden aus Nickel hergestellt, das in situ oxydiert wird. Als Brennstoffe sind in Abb. 14 der Einfachheit halber lediglich H<sub>2</sub> und CO angegeben. Beide Stoffe werden, wie angedeutet, unter Freiwerden von je zwei Elektronen zu H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> oxydiert. Das Abgas enthält unter an-

derem Restanteile von unverbranntem CO und H<sub>2</sub> und kann in konventioneller Weise verbrannt werden, z. B. zum Aufheizen der Zelle. Ein Teil des Abgases wird der Luft zugemischt, die der Kathode zugeführt wird, und zwar im O<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub>-Molverhältnis von 1 : 2. Wie aus der Kathoden-Reaktionsgleichung ersichtlich, geht nämlich das CO<sub>2</sub> in die Reaktion ein, es ist erforderlich zur CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Bildung und damit für die Leitfähigkeit im Elektrolyten.

Auf dieser Basis wurden Demonstrationseinheiten mit einer Leistungsdichte von 100 bis 120 mW/cm<sup>2</sup> bei einer Spannung von 0,785 V gebaut [71]. Kleinere Zeleinheiten erreichten eine Lebensdauer von 14000 Stunden, eine 19-Zellen-Anlage von 1400 Stunden. Etwa ab 1985 sollen Kleinkraftwerke im Megawattbereich gebaut werden.

Gemäss einer Veröffentlichung aus neuester Zeit [77] ist auch ein direkter Umsatz von Kohle in Karbonatschmelzen bei 700 °C möglich. Auf dieser Basis wurden Kleinkraftwerke bis 151 MW Leistung konzipiert.

#### 4.2.2.3 Höchsttemperatur-Brennstoffzellen als alternative Möglichkeit

In den letzten beiden Abschnitten sind die Schwierigkeiten der Zellen erster und zweiter Generation diskutiert worden. Diese Schwierigkeiten sind als erheblich einzustufen, so dass es als problematisch erscheint, ob Brennstoffzellen dieser beiden Typen jemals in breitem wirtschaftlichen Massstab eingesetzt werden können.

Unter diesem Aspekt ist es erstaunlich, dass ein dritter Typ, nämlich der der Höchsttemperatur-Zellen, nur mit vergleichsweise geringem Aufwand bearbeitet wird. Wesentliche Beiträge zu diesem Zelltyp stammen vom Battelle-Institut Frankfurt, von BBC, vom amerikanischen Institute of Gas Technology sowie von der Firma Westinghouse. Bei gleicher Art des Elektrolyten (ZrO<sub>2</sub> mit Zusätzen) unterscheiden sich die besonders aussichtsreichen Konzepte von BBC und Westinghouse vor allem in der Ausbildung des Elektrolyten und damit in der Zellkonstruktion. Während BBC mit selbsttragenden Elektrolyten arbeitet, die zu scheiben- bzw. röhrenförmigen Zellen führen, benutzt Westinghouse einen porösen inerten Träger, durch den der Brennstoff zu der aufgesinterten Ni/ZrO<sub>2</sub>-Cermet-Anode diffundiert. Der Ohmsche Widerstand der anschliessenden Festelektrolytschicht wird durch dessen geringe Dicke (30 bis 40 μm) klein gehalten. Die Kathoden begrenzen den Elektrolyt auf der Luftseite und bestehen aus speziellen Oxiden, zum Beispiel aus Indiumoxid, dem Zinn zudosiert wurde, oder bei BBC aus Lanthan-Mangan-Oxiden mit Strontium. Bei den Ausführungen beider Firmen ist eine Reihenschaltung unerlässlich, um höhere Spannungen als die Einzelspannung von etwa 1 Volt zu erreichen. Die elektrischen Verbindungen zwischen Anode und benachbarter Kathode konnten noch nicht in befriedigender Weise gelöst werden, sie stellen gemeinsam mit der

haftesten Verbindung von Kathode und Elektrolyt das Hauptproblem dieses Zellentyps dar. Trotzdem möchten wir diesem Zellentyp gute Aussichten für die Zukunft zuerkennen, zumal elektrische Wirkungsgrade (unter Einschluss eines Reformers) von 50% realisierbar sind.

### 5. Einsatzmöglichkeiten der Brennstoffzellen unter dem Gesichtspunkt der Energieverknappung

Von den Vorteilen der Brennstoffzelle, nämlich

- hoher Wirkungsgrad
- Umweltfreundlichkeit
- wartungsfreier Betrieb über lange Zeiträume

kommt angesichts der Energieverknappung besonders dem ersten Gesichtspunkt besondere Bedeutung zu. Der hohe Wirkungsgrad von rund 50%, der durch Nutzung der Verlustwärme auf fast 90% gesteigert werden kann, ermöglicht eine wesentlich effektivere Nutzung der Brennstoffe als die bisher üblichen Verfahren. Ein weiterer Vorteil ist die Tatsache, dass auch Kohle als Primärbrennstoff eingesetzt werden kann, ein Rohstoff, der zumindest für eine längere Übergangszeit in genügender Menge zur Verfügung steht. Die Aufbereitungsverfahren zur Herstellung der Sekundärbrennstoffe sind bekannt. Für längerfristigen Einsatz sollte man jedoch bestrebt sein, von fossilen Brennstoffen unabhängig zu werden, zumal diese eher als Rohstoff denn als Brennstoff genutzt werden sollten. Als Primärquellen bieten sich hier Sonnen- und Kernenergie an, aus der geeignete gasförmige (vor allem  $H_2$ ) oder auch flüssige Sekundärbrennstoffe erzeugt werden sollten. Als letztere kämen vor allem Kohlenstoffverbindungen in Frage, etwa Alkohole, die durch Hydrierung von  $CO_2$  oder Karbonaten erzeugt werden müssten. Die Technologie dieser Verfahren wäre noch zu entwickeln. Auch zur wirtschaftlichen Speicherung von  $H_2$  gibt es noch kein praktikables Verfahren. Mindestens eines dieser beiden Verfahren – neben den behandelten Katalysatorproblemen – müsste jedoch gelöst sein, wenn Brennstoffzellen zur Energielieferung in elektrischen Kraftfahrzeugen eingesetzt werden sollen. Ein solcher Einsatz wäre ohne Zweifel vordringlich, seine Realisierbarkeit ist jedoch ausserordentlich schwierig und zur Zeit nicht absehbar.

Von den leichter zu realisierenden Einsatzmöglichkeiten im nichtmilitärischen Bereich seien genannt:

- im Megawattbereich: Kraftwerke sowie Anlagen zur Energiespeicherung, die bei Spitzenbedarf als Brennstoffzellen arbeiten und Leistung ans Netz abgeben, in Zeiten geringen Energiebedarfs jedoch elektrische Energie aufnehmen und durch Elektrolyse  $H_2$  und  $O_2$  erzeugen, die unter Druck gespeichert werden
- im Kilowattbereich: stationäre Anlagen hoher Leistungsabgabe, etwa Notstromaggregate für Krankenhäuser, Aufzüge, Rundfunk- und Fernsehstationen sowie für Unterwasserfahrzeuge und Gabelstapler

- im Wattbereich: zur wartungsfreien Stromversorgung über lange Zeit, sogenannter «Inselbetrieb», zum Beispiel für Seebojen, Fernseh- und Relaisstationen auf abgelegenen Bergen, für den Mess-, Rettungs- und Warndienst
- im Mikrowattbereich: im Bereich der Elektromedizin für den Betrieb der Reizelektrode z. B. von Herzschrittmachern.

### 6. Schwerpunkte künftiger Arbeiten

Die für die einzelnen Brennstoffzellentypen noch offenen Probleme sollen hier zusammengefasst werden, da daraus abgeleitet werden kann, welche Probleme zu lösen sind, bis Brennstoffzellen auf breiter Basis eingesetzt werden können.

Das Kernproblem ist nach wie vor die völlig unbefriedigende Situation auf dem Gebiet der Katalysatoren für sauren Elektrolyten, sowohl für die Kathode als auch für den Umsatz praktikabler kohlenstoffhaltiger Brennstoffe an der Anode. Hier wäre noch eine Fülle von Aufgaben zu lösen, die aber wohl erst dann lösbar sind, wenn die Grundlagenforschung auf dem Gebiet der elektrochemischen Kinetik und der Katalyse neue Leitlinien dafür liefert. Selbst für den relativ unproblematischen Umsatz von Wasserstoff könnten noch aktivere Katalysatoren gebraucht werden. Falls diese Katalysatorfragen gelöst werden können, sollten danach die dann akut werdenden technologischen Probleme vergleichsweise leicht lösbar sein. Eine andere dringende Aufgabe wäre das Auffinden von Festionenleitern, die schon bei Raumtemperatur eine hohe  $H^+$ -Leitfähigkeit besitzen. Hierzu liegen erfolgversprechende Ansätze vor [78].

Für Hoch- und Höchsttemperaturzellen existieren technologische und Materialprobleme, die für die Höchsttemperaturzellen in absehbarer Zeit gelöst werden sollten, da dieses System für Kleinkraftwerke favorisiert werden kann.

Zum Betrieb von Elektrofahrzeugen mit Brennstoffzellen sind noch zusätzliche Fragen nichtelektrochemischer Art zu lösen, wie etwa die Frage der Bereitstellung eines geeigneten Brennstoffs und – für einen längerfristigen Einsatz – der Herstellung geeigneter Sekundärbrennstoffe.

Mit Sicherheit werden noch erhebliche Anstrengungen notwendig sein, bis Brennstoffzellen in breitem Masse eingesetzt werden können.

Den Herren Dr. Schönborn und Dr. Zimmermann danke ich für anregende Diskussion.

### Literatur

- 1 W. Ostwald: Z.f. Elektrochemie I (1894) 122.
- 2 E. Justi, M. Pilkuhn, W. Scheibe und A. Winsel: «Hochbelastbare Wasserstoff-Diffusions-Elektrode», Franz-Steiner Verlag, Wiesbaden, 1959.
- 3 G.J. Young (Herausgeber): «Fuel Cells», Band I und II. Reinhold Publishing Corp. New York, 1960 und 1963.

- 4 E. Justi und A. Winsel: «Kalte Verbrennung-Fuel Cells», Franz Steiner Verlag, Wiesbaden, 1962.
- 5 W. Mitchell, Jr. (Herausgeber): «Fuel Cells», Academic Press, New York, 1963.
- 6 B. S. Baker (Herausgeber): «Hydrocarbon Fuel Cell Technology», Academic Press, New York, 1965.
- 7 W. Vielstich: «Brennstoffelemente», Verlag Chemie, Weinheim, 1965.
- 8 W. Vielstich: «Fuel Cells», J. Wiley and Sons, New York, 1970.
- 9 G. Sandstede: «Elektrochemische Brennstoffzellen» in «Fortschritte der chemischen Forschung» 8. Springer-Verlag, Berlin und New York, 1967.
- 10 K. R. Williams (Herausgeber): «An Introduction to Fuel Cells», Elsevier, Amsterdam, 1966.
- 11 A. B. Hart and G. J. Womack: «Fuel Cells: Their Theory and Application», Chapman and Hall, London, 1967.
- 12 H. A. Liebhafsky and E. J. Cairns: «Fuel Cells and Fuel Batteries», J. Wiley and Sons, New York, 1968.
- 13 C. Berger (Herausgeber): «Handbook of Fuel Cell Technology», Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1968.
- 14 M. W. Breiter: «Electrochemical Processes in Fuel Cells», Springer Verlag, Weinheim, 1969.
- 15 F. v. Sturm: «Elektrochemische Stromerzeugung», Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- 16 J. O'M. Bockris and S. Srinivasan: «Fuel Cells: Their Electrochemistry», McGraw-Hill, New York, 1969.
- 17 W. Haecker, H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann: Metalloberfläche 24 (1970) 185.
- 18 G. Sandstede (Herausgeber): From Electrocatalysis to Fuel Cells», Univ. of Washington Press, Seattle, 1972.
- 19 K. V. Kordesch: J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 77c.
- 20 F. v. Sturm: Elektrotechn. Zeitschr. a 99 (1978) 615.
- 21 H. Behret, H. Binder und G. Sandstede in G. G. Libowitz und M. S. Whittingham (Herausgeber): «Materials Science in Energy Technology», Academic Press, New York, 1979.
- 22 F. v. Sturm, H. Nischik und E. Weidlich: Ing. Digest 5 (1966) 52.
- 23 E. Justi, A. Winsel und W. Scheibe, Deutsches Bundespatent 1019361 (1954).
- 24 H. Binder, A. Köhling, W. H. Kuhn, W. Lindner und G. Sandstede in [18], Seite 131.
- 25 H. Jahnke, H. Rhein und G. Schnepf: Electrochemical Society, Fall Meeting, Montreal, 1968.
- 26 H. Cnobloch und H. Kohlmüller: ISE-Tagung Zürich 1976.
- 27 W. Vielstich: Chem. Ing. Techn. 35 (1963) 362.
- 28 C. H. Hamann und P. Schmode: 27th Power Sources Symposium, Atlantic City, 1975.
- 29 K. Brill: 3<sup>es</sup> Journées Int. d'Etude des Piles à Combustible, Bruxelles, (1969), Comptes Rendus, S. 39.
- 30 K. V. Kordesch in [13], S. 359.
- 31 K. Höhne: Siemens-Forsch.-Entw. Berichte 1 (1974) 31.
- 32 H. Böhm und F. A. Pohl: Wiss. Ber. AEG-Telefunken 41 (1968) 46.
- 33 K. v. Benda, H. Binder, A. Köhling und G. Sandstede in [18], Seite 87.
- 34 K. Mund, G. Richter und F. v. Sturm: Collect. Czech. Chem. Commun. 36 (1971) 439.
- 35 K. Mund, G. Richter, R. Schulte und F. v. Sturm: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77 (1973) 839.
- 36 H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann in: H. Kropf und F. Steinbach «Katalyse an Phthalocyaninen», Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, Seite 71.
- 37 H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann: Topics Current Chem. 61 (1976) 133.
- 38 H. Böhm: Wiss. Ber. AEG-Telefunken 43 (1970) 241.
- 39 H. Behret, H. Binder und G. Sandstede in [18], Seite 319.
- 40 H. Behret, H. Binder und G. Sandstede: Electrochim. Acta 20 (1975) 111.
- 41 H. Jahnke: Bunsentagung, Augsburg (1968).
- 42 H. Jahnke und M. Schönborn: 3<sup>es</sup> Journées Int. d'Etudes des Piles à Combustible, Bruxelles (1969), Comptes Rendus, Seite 60.
- 43 A. Kozawa, V. E. Zilionis and A. J. Brodd: J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1705.
- 44 L. Y. Johanssen, J. Mrha and R. Larsson: Electrochim. Acta 18 (1973) 255.
- 45 R. Larsson und J. Mrha: Electrochim. Acta 18 (1973) 391.
- 46 A. J. Appleby and M. Savy: Electrochim. Acta 21 (1976) 567.
- 47 F. Beck, W. Dammert, J. Heiss, H. Hiller und R. Polster: Z. Naturforsch. 28a (1973) 1009.
- 48 F. Beck: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77 (1973) 353.
- 49 F. Beck: «Elektroorganische Chemie», Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 50 H. Alt, H. Binder und G. Sandstede: J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem. 31 (1971) 19.
- 51 H. Alt, H. Binder und G. Sandstede: J. Catal. 28 (1973) 8.
- 52 Deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2125590 vom 7. Dezember 1972.
- 53 Deutsche Auslegeschrift Nr. 2328050 vom 2. Februar 1978.
- 54 C. Kretzschmar und K. Wiesener: Z. phys. Chem. (Leipzig) 257 (1976) 39.
- 55 V. S. Bagotzky, M. R. Tarasevich, K. A. Radyushkina, O. A. Levina and S. I. Andrusyova: J. Power Sources 2 (1978) 233.
- 56 Deutsche Auslegeschrift Nr. 2049008 vom 28. Juni 1979.
- 57 H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz und E. Zimmerhackl: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77 (1973) 843.
- 58 H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann in: M. W. Breiter «Electrocatalysis», Electrochem. Soc., Princeton N.J., 1974, S. 303.
- 59 H. Behret, W. Clauberg und G. Sandstede: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 81 (1977) 54.
- 60 H. Behret, W. Clauberg und G. Sandstede: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 83 (1979) 139.
- 61 H. Behret, W. Clauberg und G. Sandstede: Z. phys. Chem. NF (eingereicht).
- 62 W. Vielstich und W. Schmickler: «Elektrochemie II», Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1976.
- 63 G. Henrici-Olive und S. Olive: Angew. Chem. 68 (1974) 1.
- 64 G. Richter, E. Weidlich und M. Wenzel: BMFT-Bericht-Nr. FBT 77-44, Dezember 1977.
- 65 G. Zimmermann, H. Jahnke, H. Metzger und W. Schumann: Experientia Suppl. 18 (1971) 693.
- 66 A. Fickett: Electric Power Research Institute, Journal Nr. 4 (1976) 14.
- 67 F. T. Bacon: Brit. Pat. 667298 (1952).
- 68 F. T. Bacon: Brit. Pat. 725661 (1954).
- 69 F. T. Bacon: Electrochim. Acta 14 (1969) 569.
- 70 F. T. Bacon: J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 7C.
- 71 A. P. Fickett: Scient. Americ. 239 (1978) 6, 54; Spektr. d. Wiss. Heft 2 (1979) 12.
- 72 G. H. J. Broers und J. A. A. Ketelaar in [3], Band II, S. 6 (1963).
- 73 G. H. J. Broers und M. Schenke: Revue Energie Primaire 1 (1965) 54.
- 74 M. Schenke und G. H. J. Broers: 2<sup>es</sup> Journées Int. d'Etude des Piles à Combustible, Bruxelles (1967), S. 398.
- 75 G. H. J. Broers und H. J. J. van Ballegoy: 3<sup>es</sup> Journées Int. d'Etude des Piles à Combustible, Bruxelles (1969), S. 77.
- 76 T. Trachtenberg in [6], S. 251 (1965).
- 77 R. D. Weaver, S. C. Leach, A. E. Bayce and L. Nanis: SRI-Report Nr. 79-386 (1979).
- 78 Deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2755797 vom 19.7.1979.

# Vortragsreferate

## Chemische Gesellschaft Fribourg

4. Dezember 1979

Prof. Dr. J.H. Ammeter, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich

### Electronic Rearrangements Induced by Weak Intermolecular Forces: Jahn-Teller Effects and Spin Crossovers in Orbitally Degenerate Metallocenes and Related Sandwich Complexes

One of the major goals of theoretical chemistry is an understanding of the relationship between structure and energy of molecular systems. This structure-energy relationship, representable in form of a Born-Oppenheimer potential energy surface in a 3N-6 dimensional space is governed by the properties of the electron clouds described by an electronic wavefunction  $\psi_{el}$  depending on the nuclear coordinates  $\vec{R}$ . Information on  $\psi_{el}(\vec{R})$  can be obtained either from theory alone, i.e. by means of quantum mechanical ab initio calculations, or by theoretical interpretation of experimental data, mostly from spectroscopy. The first—purely theoretical—way at present leads to reliable results only for small molecules with approximately up to say 50 electrons. For most molecules of chemical interest only the second—semiempirical—method is practicable, i.e. derivation of information on the electronic structure by a combination of various physical methods (each of which illuminates some particular aspects of the total electronic wavefunction) with theoretical calculations.

Presently EPR spectroscopy—although restricted to paramagnetic systems—is one of the most powerful experimental tools for detecting and rationalizing electronic rearrangements in molecules, the main reason being that the measurable magnetic parameters (Zeeman splittings, hyperfine interactions) originate in a first approximation from valence orbitals *singly occupied* in the molecular ground state only, while the observables of most other spectroscopies depend in a complex way on the *total* electronic ground state wavefunction (IR, raman, NMR, NQR) or even deal with more than one electronic state at a time (optical and photoelectron spectroscopy, MCD).

The vast majority of all stable molecules has an orbitally nondegenerate ground state, describable in terms of a potential surface with a deep minimum separated by many vibrational quanta from surfaces corresponding to excited electronic states. In this case the electronic properties usually show only slight changes under moderate variations of the nuclear coordinates in the vicinity of the equilibrium structure  $\vec{R}_e$ .

In contrast, the electronic structure of molecules with low-lying excited electronic states, i.e. molecules with degenerate or near-degenerate ground states, tends to be strongly dependent on some particular bond distances or bond angles. In this case often drastic electronic rearrangements can be induced by relatively weak intermolecular forces provided by nonpolar solvents or molecular solid host lattices. These changes in the electronic wavefunction can be detected and analyzed spectroscopically and described theoretically in terms of crossings of potential energy surfaces in the vicinity of the lowest minimum.

Crossings or close approaches of potential surfaces can have different physical origins. (Near-)degeneracies can be caused by

- a) high molecular symmetry
- b) "accidental" cancellations of different contributions to the total energy
- c) the weakness of interaction between certain quasi-localized orbitals.

Case (a) is called *Jahn-Teller effect*. Spin-crossovers (high-spin/low-spin equilibria) belonging to case (b) originate from an exact counterbalance of one-electron and two-electron contributions to the total energy. Prominent representatives of case (c) are systems with "mixed valence".

With the purpose of deriving information on chemical bonding, on spin equilibria and on the dynamic Jahn-Teller effect in orbitally degenerate sandwich molecules, the  $d^5(^2E_g)$  metallocenes  $Mn(cp)_2$  and  $Fe(cp)_2^+$  as well as the  $d^7(^2E_1)$  metallocenes  $Co(cp)_2$  and  $Ni(cp)_2^+$  have been diluted in a large variety of diamagnetic host systems and studied by EPR, magnetic susceptibility and optical spectroscopy between 4K and 300K. Ring-substituted derivatives and related metallocarboranes as well as some orbitally nondegenerate  $d^3(^2A_1)$  and  $d^5(^2A_1)$  sandwich molecules were included for comparison.

The most important conclusions resulting from these studies can be summarized as follows:

1. The EPR-parameters of orbitally nondegenerate  $^4A_1$  and  $^2A_1$  sandwich compounds, e.g.  $V(cp)_2$ ,  $Cr(cp)_2^+$ ,  $V(bz)_2$ ,  $Cr(bz)_2^+$ , show very little host lattice dependence and can therefore be studied in liquid or frozen solutions with little loss in resolution.
2. In contrast the magnetic properties of orbitally degenerate or neardegenerate sandwich complexes show a very pronounced sensitivity to the surrounding molecules. They show no EPR signals in liquid solution and cannot easily be studied in frozen solution either because of the multiple site problem. Good EPR resolution for those systems can only be achieved with structurally well defined solid state matrices at low temperatures.
3. Both substituted and unsubstituted  $Mn(cp)_2$  can be found in high-spin ( $^6A_1$ ) as well as in low-spin ( $^2E_2$ ) ground states, depending on the molecular environment and on the degree of ring-alkylation. In a variety of liquid and solid solutions temperature-dependent spin equilibria were found. Consistent with ligand field theoretical expectations the high-spin ground state is found preferentially in host systems favouring large metal-to-ring distances (e.g.  $Mg(cp)_2$ ), while the low-spin ground state is induced by sandwich matrices exhibiting shorter metal-to-ring distances (e.g.  $Fe(cp)_2$ ,  $Ru(cp)_2$ ,  $Os(cp)_2$ ). In all solid state matrices the spin-flip process was found to be slow ( $< 10^6$ /sec) compared to the EPR time scale at all temperatures, in agreement with the large change of metal-to-ring distance involved. The other  $d^5$ -systems studied, ferricenium and  $Fe(cp)(B_9C_2H_{11})$  were found to be low spin in all matrices.
4. While cavity size is the most important matrix parameter for influencing the  $^6A_1/^2E$  equilibrium and the zero field splitting of the manganocenes, most of the host lattice dependence of the EPR parameters of Jahn-Teller active  $d^5$  and  $d^7$  metallocenes is caused by variations in the low-symmetry components of the matrix fields describable by a single parameter  $\delta$ . By systematic variation of the host lattice we have been able to vary the relative contributions of the two  $^2E_1$  electronic states,  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$ , to the ground Kramers doublet by a substantial amount, thereby observing a stepwise transition from a purely dynamic Jahn-Teller effect to the static distortion limit in the case of cobaltocene. Alkyl substituents at the rings influenced the cobaltocene EPR spectra in the same way as asymmetric lattice potentials.
5. For all orbitally degenerate  $d^5$  and  $d^7$  metallocenes in the free gaseous state the Jahn-Teller distortions in the  $C_3H_5$  rings remain entirely dynamic. The Jahn-Teller stabilization energy  $E_{JT}$  never exceed the energy of a quantum  $h\nu$  of the corresponding active vibrational modes substantially. The degree of covalent delocalization of the singly occupied degenerate metal 3d orbital over the ligand rings correlates well with the observed Jahn-Teller distortion increasing strongly along the series  $Fe(cp)_2^+ < Mn(cp)_2 < Co(cp)_2 < Ni(cp)_2^+$ . This finding agrees with the predictions of semiempirical MO calculations.
6. The dynamic Jahn-Teller couplings analyzed here using the EPR method also show up in the form of increased metal to carbon and carbon to carbon vibrational amplitudes found by electron diffraction studies in the gas phase by Haaland et al, from the University of Oslo. Thereby—again in agreement with the results of our semiempirical MO calculations—evidence is

accumulated that the symmetrical ring tilt mode ( $\nu_{16}$ ) is mainly responsible for the Jahn-Teller effect in  $d^5$  metallocenes, while in  $d^7$  sandwich the C—C stretching mode ( $\nu_{24}$ ) and the out-of-plane ring distortion vibration ( $\nu_{28}$ ) have both to be considered simultaneously. Summarized by the author

### Chemische Gesellschaft Zürich

5. Dezember 1979

Prof. Dr. G. Lagaly, Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstrasse 40-60, 23 Kiel

#### Anorganische Schichtverbindungen – Phänomene bei der Umsetzung mit organischen Stoffen

Innerkristallin-reaktive anorganische Schichtverbindungen (Tabelle 1) zeigen eine Vielfalt von Einlagerungs- und Austauschreaktionen, die zu verschiedenartigen kolloid- und grenzflächen-

Tabelle 1: Beispiele innerkristallin-reaktiver Schichtverbindungen

Bildung von Einlagerungs- verbindungen	Ionenaustauschreaktionen
glimmerartige Schichtsilicate	glimmerartige Schichtsilicate (Vermiculite, Smectite)
Kaolinit kristalline Kieselsäuren Molybdän-, Wolfram-, Uranylhydroxide	Alkalischichtsilicate Titanate, Vanadate, Niobate, Molybdate, Uranate, Uran- glimmer
Zirkoniumphosphat Graphit Chalkogenide ( $TiS_2$ , $TaS_2$ ...)	Zirkoniumphosphat   [ $Zn_2Cr(OH)_6$ ] $NO_3$

chemischen Untersuchungen ausgenutzt werden können. Besonders vielseitig ist die Umsetzung mit organischen Stoffen, wie drei Beispiele zeigen sollen:

1. Bei der Umsetzung glimmerartiger Schichtsilicate mit langkettigen Verbindungen werden Modellsysteme zum Studium von Konformationen und Konformationsumwandlungen langkettiger Verbindungen in mono- und bimolekularen Filmen gewonnen. Dazu werden langkettige Alkylammoniumionen durch Ionenaustausch zwischen den Schichten glimmerartiger Schichtsilicate (Smectite, Vermiculite) gebunden. Durch zusätzliche Einlagerung langkettiger Alkanole entstehen Alkylammonium-Schichtsilicat-Alkanol-Komplexe, in denen zwischen den parallel übereinander liegenden Silicatschichten die Alkylammoniumionen zusammen mit den Alkanolmolekülen bimolekulare Filme bilden. Die Alkylketten der langkettigen Verbindungen sind gestreckt (all-trans-Konformation) und stehen senkrecht zu den Schichten. Thermisch werden Phasenumwandlungen induziert, die auf die Bildung von gauche(+)-trans-gauche(-)-Konformationen («Kinken») in der Sequenz der —C—C-trans-Konformationen der Alkylketten zurückgehen. Die Kinken ordnen sich dabei zu Kinkblöcken. Bei ausreichend hoher Temperatur gehen die Kinkblockstrukturen in Gaucheblockstrukturen über, in denen die Alkylketten durch gauche(+)-trans-gauche(+)-Konformationen abgewinkelt werden. Die Phasenumwandlungen laufen kooperativ ab. Die Kooperativität zeigt sich in einer ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit der Cp-Werte im Umwandlungsbereich.

2. Bei der Adsorption von Polyelektrolyten an geladene Festkörpergrenzflächen sollte die Art der Ladungsverteilung im Polyelektrolyten und in der Festkörperoberfläche eine Rolle spielen. Diese für biochemische Aspekte wichtige Frage konnte bisher nur vereinzelt studiert werden. Die Umsetzung der Ionene  $[(CH_3)_2N^+(CH_2)_x]_n$  ( $x = 4 - 12$ ) mit glimmerartigen Schichtsilicaten bietet eine geeignete Reaktion, den Einfluss unterschiedlicher Ladungsmuster auf die Adsorption zu untersuchen. Aus der Bestimmung der Menge der sorbierten Makromoleküle

und der durch sie verdrängten Zwischenschichtkationen folgt, dass die van-der-Waals-Wechselwirkung der Ionenketten mit der Silicatschicht bestimmend ist. Es wird die optimale Anpassung der Ketten an die Oberflächensauerstoffatome angestrebt. Eine äquivalente Substitution der Gegenionen der Oberfläche (Zwischenschichtkationen) durch die positiven Ladungszentren der Makromoleküle erfolgt nur, wenn die Ladungsverteilung im Makromolekül der Ladungsverteilung in der Oberfläche entspricht.

3. Glimmerartige Schichtsilicate besitzen gegenüber bestimmten Verbindungen ein hohes selektives Adsorptionsvermögen. Ein Beispiel ist die bevorzugte Bindung von Adenosin-5-phosphaten durch Anionenaustausch von Hydroxy-Gruppen an den Rändern der Silicatschichten. Dabei sorbieren die Smectite die Nucleotide nicht nur aus stark verdünnten Lösungen, sondern binden Adenosin-triphosphat(ATP) in höherer Masse als Adenosin-monophosphat (AMP); Quarz adsorbiert ATP, ADP und AMP gleich stark. Die gesteigerte Bindung des AMP bei Gegenwart von ATP ist eines der wenigen Beispiele kooperativ ablaufender Sorptionsvorgänge. Die spezifische Adsorption der Nucleotide durch Tonminerale der Sedimente ist z. B. in ökophysiologischen Untersuchungen bei der Bestimmung des «Adenosylat-Energy-Charge» im Benthal zu berücksichtigen. Autoreferat

### Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Lausanne

12. Dezember 1979

Prof. Dr. Jacques Metzger, Laboratoire de Chimie Organique A, rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4.

#### Sources Futures de Matières Premières Organiques

L'exposé résume et discute les principales conclusions de la table ronde tenue en juillet 1978 à Toronto dans le cadre de CHEMRAWN I (Chemical Research Applied to World Needs) sous l'égide de l'IUPAC.

Dans une première partie, basée essentiellement sur la contribution du Dr King Hubbert, on passe en revue les ressources mondiales de matières premières organiques fossiles: charbon, pétrole, gaz naturel, pétroles lourds, schistes bitumeux. L'évolution, depuis que ces matières premières sont exploitées, de la vitesse de leur production permet, au prix d'hypothèses simples, d'évaluer le temps approximativement nécessaire pour leur épuisement. On estime que le charbon pourra servir comme matière première industrielle majeure pendant plus de trois siècles encore tandis que le pétrole risque d'être inexorablement épuisé vers le milieu du siècle prochain. Compte tenu du fait que ces matières premières organiques fossiles sont actuellement utilisées à 95 % comme sources d'énergie, une conséquence importante de ce bilan est que pour qu'elles puissent assumer le plus longtemps possible l'approvisionnement en matières premières de l'industrie chimique, il est indispensable d'avoir recours à d'autres sources d'énergie.

Une deuxième partie, basée essentiellement sur la contribution du Dr Herbert Grünwald, développe les perspectives économiques relatives à l'évolution des matières premières pour l'industrie chimique organique. On constate actuellement un important déséquilibre entre le volume des réserves des matières organiques et le taux de leur consommation pour l'industrie et on prévoit une évolution de leur utilisation comme matières premières. D'ici la fin du siècle on verra une reprise progressive de la carbochimie parallèlement à l'amélioration de l'utilisation du pétrole comme matière première et la mise en œuvre à ce titre de pétroles lourds. Au début du siècle prochain, on verra se développer l'utilisation à grande échelle de la biomasse pour la fabrication des produits chimiques. Cette évolution doit être prise en compte lors des choix que les politiciens responsables des investissements industriels sont amenés à faire pour les pays en développement.

A titre d'illustration, on décrit les travaux de recherche engagés par le laboratoire de l'I.P.S.O.I. en hydroliquéfaction du charbon.

Autoréfé

# Praxis, Technik

## Feier zu Ehren von Dr. Pierre Castan



*Am 17. August hat der Schweizer Chemiker Dr. Pierre Castan sein 80. Lebensjahr vollendet. Dr. Castan erkannte in den dreissiger Jahren die hervorragende Eignung der Epoxidverbindungen für das Kunststoffgebiet. Seine Entdeckung der Epoxidharze – die erste Patentanmeldung datiert von 1938 – steht am Anfang einer langen Entwicklung, die, in unserem Lande von der damaligen Firma CIBA vorangetrieben, dieser Harzklasse zu ganz ausserordentlicher Bedeutung in Industrie und Technik verholfen hat.*

*Castans 80. Geburtstag bot den äusseren Anlass zu einer Würdigung seiner Verdienste im Rahmen einer kleinen Feier, die am 27. November 1979 nachmittags in der Ingenieurschule beider Basel in Muttenz stattfand.*

Dr. P. Castan. Im Hintergrund die vom brasilianischen Bildhauer Ilie Gilbert geschaffene und in Epoxidharz gegossene Büste des Jubilars.

## Allocution prononcée par M. Olivier Reverdin, ancien Conseiller aux Etats

Monsieur le directeur,  
Monsieur Castan et Madame Castan,  
Mesdames et Messieurs,

C'est une fête de la reconnaissance qui nous réunit dans cette école d'ingénieurs, dont ceux qui ne la connaissent pas encore ont pu admirer la beauté des bâtiments. Publiquement une fois de plus, les mérites de *Pierre Castan* sont ici pleinement reconnus. C'est lui, ce sont les recherches, ses recherches, c'est le brevet qu'il a fait prendre à la maison de Trey qui sont à l'origine des prodigieux développements qui ont conduit aux mille usages de l'Araldite, et de cela publiquement, ceux qui sont rassemblés ici, entendent rendre témoignage et entendent exprimer leur reconnaissance à M. Pierre Castan. Ciba-Geigy m'a demandé d'être leur interprète. On a pensé qu'il serait élégant que,



Anlässlich der Feier in der Ingenieurschule beider Basel in Muttenz: (von links nach rechts) Herr alt Ständerat Olivier Reverdin, Mme. Castan, Dr. Pierre Castan, Herr Erich V. Schmid (G. Fey & Co. AG, St. Margrethen).

dans ce terroir rauraque et alémanique, un Genevois s'adresse à un Genevois. J'ai accepté d'autant plus volontiers que ce n'est pas la première fois que cela se produit. En 1857 le général *Dufour*, dont je me trouve être l'arrière-arrière-petit-fils, se trouvait à Bâle. La guerre menaçait entre la Prusse et la Suisse, à cause de l'affaire de Neuchâtel, et l'armée suisse avait été mobilisée. Or, c'est votre grand-père, le peintre *Gustave Castan* qui était l'officier d'ordonnance du général *Dufour*. De cela j'ai chez moi divers témoignages, notamment un dessin de lui qui représente les avant-postes de l'armée fédérale sur les bords du Rhin. «Au bord du Rhin, guidez-nous au combat», pour reprendre les paroles du fameux «Roulez tambours, pour couvrir la frontière» que *Frédéric Amiel* avait composé pour la circonstance.

Voici donc, cher Monsieur *Castan*, nous nous retrouvons en ce pays pour prolonger en quelque sorte les conversations d'il y a 122 ans, entre le commandant en chef de l'armée fédérale et son officier d'ordonnance. Et les ordonnateurs, organisateurs de la cérémonie à laquelle nous participons, ont eu la délicatesse, je les en remercie, de me demander de m'adresser à vous dans la langue qui nous est commune. Le thème de notre dialogue, certes, est autre que celui d'il y a 122 ans. C'est de vous qu'il s'agit, de votre invention, de ce qui en a été tiré et qui a été bénéfique pour notre industrie et pour le renom tout à la fois scientifique et technologique de la Suisse à l'étranger. Le nom de notre pays en effet est attaché à votre découverte; là où on emploie l'*Araldite*, on le prononce, je n'en veux qu'une preuve. Il y a un an et demi sur les quais de la gare de Reading – nous nous rendions à Oxford – je rencontrais le professeur *Vetters*, directeur de l'Institut archéologique autrichien. Comme je lui demandais où en était la reconstruction ou mieux l'anastylose de la bibliothèque de *Celsus* à Ephèse, je vous rappelle que la fouille d'Ephèse est une fouille autrichienne ouverte à la fin du siècle dernier dont les chercheurs autrichiens sont encore responsables, le professeur *Vetters* lui répondit: «Grâce à vous tout va pour le mieux.» «Grâce à moi», lui ai-je répondu, «mais qu'entendez-vous par là?» «Je veux dire grâce à l'*Araldite*, donc grâce à la Suisse.» Et de me dire les services que rend en l'occurrence à l'archéologie cette substance presque magique dont vous avez été le premier, Monsieur *Castan*, à découvrir les propriétés et les applications possibles, en particulier comme adhésif. Vous étiez bien loin dans les années 30, lorsque vous travailliez à Zurich pour la maison de *Trey* et que vous aviez mandat de trouver pour la confection de prothèses dentaires une substance qui puisse avantageusement se substituer au caoutchouc vulcanisé, vous étiez bien loin de songer aux conséquences lointaines de vos travaux. L'objectif était clair, il était limité, l'horizon, ce n'était pas Ephèse et la bibliothèque de *Celsus*, ni Ségovie et son aqueduc, ni Abou-Simbel et ses colosses, ce n'était pas les ponts de béton et de métal lancés par-dessus la baie de

Guanabara ou le long des escarpements qui dominent le château de Chillon. Ce n'étaient ni les fusées, ni les cabines spatiales qu'il s'agissait d'enrober pour qu'ils résistent mieux aux chaleurs du lancement puis au frimas de l'espace. Non, votre horizon ne s'étendait pas aussi loin. Vous aviez devant les yeux, vous aviez votre attention rivée sur les cabinets des dentistes et des mécaniciens-dentistes, sur les mâchoires désarmées par l'âge ou par des soins insuffisants et qu'il fallait réarmer pour que la mastication et la digestion soient normalement assurées. A l'époque, c'était, je le rappelle, au début des années 30, on travaillait dans divers laboratoires sur les composés époxydes. Les recherches entourées de secret se développaient parallèlement et il y avait bien entendu des convergences inconscientes. Ce qui est maintenant parfaitement établi, c'est l'originalité de votre démarche, l'authenticité de votre découverte, la pleine valeur du brevet qui la reconnaît; on vous a vainement cherché querelle à ce sujet. Vous aviez statut d'employé de la maison de *Trey*. Le brevet donc lui appartenait, elle n'en avait pas l'usage. En effet, la substance dont vous aviez découvert les étonnantes propriétés posaient des problèmes technologiques trop complexes pour qu'on pût les maîtriser dans les cabinets des dentistes ou dans les ateliers des mécaniciens-dentistes. Les prothèses ne sont pas des articles de confection, force est bien de les faire sur mesure, de travailler de nos jours encore comme le tailleur et le bottier d'autrefois travaillaient. Cela étant, vous ne vous étonnez plus, nous nous étonnerons plus ni les uns ni les autres du montant des notes d'honoraires que nous adressent les dentistes. Ainsi donc, toute remarquable qu'ait été votre découverte, elle aboutissait à un échec. Ni alors d'aujourd'hui que je sache, elle n'a trouvé d'application dans le secteur des prothèses dentaires. Vous ne vous êtes pas tenu pour battu. Pressentant les mille applications possibles de ce qu'allait devenir l'*Araldite* et sachant que d'importants et coûteux développements étaient indispensables, pour frayer la voie à ces applications, vous vous êtes rendu un beau jour en 1942 – en uniforme peut être, c'était en pleine mobilisation –, à Bâle. Vous avez – avec l'accord de la maison de *Trey* – présenté à la société *Ciba* votre invention et le brevet qui la consacrait. Cette démarche que vous auriez fort bien pu ne pas faire a été décisive. *Ciba* acquit le brevet, ses chercheurs se sont mis à l'ouvrage, c'est ainsi que peu à peu l'*Araldite* a pris sa place dans les arts et dans l'industrie, contribuant parfois de manière décisive au progrès de la technique. Vous êtes donc doublement à l'origine de ces développements. C'est votre découverte qui les a rendu envisageables. C'est votre connaissance des réalités industrielles, en d'autres termes votre réalisme, ce réalisme qui fait trop souvent défaut aux purs chercheurs universitaires, ce sont eux qui ont permis à votre invention de déployer tous ses effets. Vous l'avez en effet confiée à *Ciba*, ouvrant ainsi les débouchés qui devaient être les siens. Je l'ai dit, le

brevet ne vous appartenait pas. Il appartenait à votre employeur, juridiquement vous n'aviez sur lui aucun droit, vous n'aviez aucune protection, et moralement cela était vôtre. La société Ciba a été tentée de n'envisager la situation que sous son angle juridique. Rien ne le lui interdisait; si elle avait persisté à le faire, vous eussiez été entièrement frustré sans possibilité de vous défendre. Sans doute vous souvenez-vous de nos conversations il doit y avoir 15 ans de cela; vous me rappelez que mes fonctions au Conseil de la recherche, dont je n'étais pas encore président, devaient me sensibiliser aux liens qui existent nécessairement entre le chercheur et son invention et me prenant à témoin du tort que vous risquiez de subir, vous me demandiez de persuader mon président d'alors, le professeur Alexander von Muralt, qui était membre du Conseil d'administration de Ciba, de le persuader qu'il se devait d'intervenir en votre faveur. Je m'acquittais du message, je fis aussi personnellement des démarches. Elles ont abouti: l'inventeur de l'Araldite n'est pas mort de faim à Genève, cependant que la firme bâloise gagnait des millions grâce à son invention. C'est là une chose qu'il me plaît ici de relever. Rien n'obligeait Ciba, puis Ciba-Geigy après la fusion, à reconnaître comme elles l'ont fait vos droits moraux. Je sais des sociétés qui auraient cyniquement exploité le droit à l'ingratitude que leur concède notre Code des obligations. L'industrie chimique de Bâle voit les choses autrement, c'est tout en son honneur et c'est avec joie et bonne conscience qu'elle participe à la cérémonie qui nous rassemble.

Permettez-moi en terminant de me souvenir que je suis helléniste et de philosopher encore avec vous un instant. Comme vous le savez, *Crésus*, roi de *Lydie*, a consacré à Delphes, au sixième siècle avant notre ère, des offrandes somptueuses. Hérodote les décrit: «C'étaient des cratères, des aiguières, des trépieds d'or et d'argent merveilleusement ouvragés et ciselés, c'était aussi un petit trépied de fer dont les parties avaient été collées 'colletos sideros'.» Le tout était déposé dans le trésor des Corinthiens. Quant au début de notre ère, Pausanias visita le sanctuaire de Delphes, il ne trouva plus dans le trésor des Corinthiens que le trépied de fer, merveille de la technologie, qui n'avait

tenté ni les pillards gaulois ni la cupidité des Phocidiens. Les objets d'or et d'argent avaient eux disparu. En relisant récemment le texte d'*Hérodote* qui est plein d'admiration pour l'invention extraordinaire de la soudure du fer qui a permis de réaliser le fameux trépied, merveille de l'art, j'ai pensé à vous, Monsieur Castan; vous êtes le moderne inventeur du trépied de fer, fait de parties que l'on a collées. Cette invention ne vous a pas enrichi. De l'or de Crésus et de ses offrandes, vous n'avez pu qu'admirer à distance respectueuse l'éclat. Mais le souvenir de la merveille technologique qu'est l'Araldite subsistera et transmettra votre nom aux générations futures, et la renommée y associera votre intime patrie, notre intime patrie Genève et son université, qui vous a formé et donné votre première notion de chimie; il y sera associé aussi le nom de notre autre patrie, la Suisse, qui englobe la première et que vous avez si bien servi, notamment dans le cadre de son armée de milice. Et y sera encore associée le nom de notre industrie, représentée ici par Ciba-Geigy, à laquelle en 1942 vous avez modestement apporté un royal présent. Tous vous disent aujourd'hui de cela, leur admiration et leur reconnaissance. Tous sont heureux qu'enfin définitivement et publiquement il ait été reconnu que cette découverte est vôtre, et vôtre seulement. D'autres et vous me l'avez demandé vous-même, en ont tiré toutes les applications que l'on connaît aujourd'hui et d'autres suivront. Mais sans le commencement qui est vôtre, ce qui est venu après n'aurait pas existé. Vous avez donc pris rang dans la galerie des inventeurs suisses. La matière dont vous avez découvert les propriétés est une matière dont on se sert aujourd'hui aussi pour faire les œuvres d'art ou pour les reproduire. Les moulages d'autrefois étaient bien lourds, aujourd'hui une *Vénus de Milo* grandeur nature en Araldite, vous la supportez comme cela. Votre tête, si elle était de plomb ou de marbre, il faudrait se pencher et la supporter. Mais votre tête d'Araldite, elle est là-dessous. Vous allez la voir, Madame Castan, ne reculez pas épouvantée, vous allez la voir, Monsieur *Hauenstein* va avec moi vous la dévoiler.

C'est l'œuvre du sculpteur brésilien *Ilie Gilbert*, vous la connaissez sans doute, elle est destinée à perpétuer le souvenir de votre invention.

## Der innovative Beitrag der Schweiz zur Erforschung und Technologie der Kunststoffe\*



H. Batzer \*\*,  
Ciba-Geigy AG, Basel

### Summary

Pierre Castan's 1930s discovery in Zürich of the technological potential of epoxy resins led to their subsequent development for industrial applications in Basle.

Today, epoxy production accounts in terms of tonnage for about 1 per cent of worldwide plastics manufacture, excluding synthetic fibres and rubbers.

Plastics manufacture has changed the structure and character of the chemical industry. What was previously mainly a producer of active substances has moved into areas previously dominated by heavy industry.

Switzerland was the home of innovative work on melamine resins and on aniline formaldehyde products. Lonza did work on vinyl polymers. A polyacrylonitrile spinning technique was devised. The Emser Werke introduced polyamides marked partly by novel structures and partly by special manufacturing methods.

Switzerland is a small country lacking domestic sources of raw materials, but it has a high-technology industry, open-minded institutes of higher education, and firms willing to seek new solutions to technological problems. This has enabled it to contribute significantly to the development and application of plastics in all branches of industry.

Die Ehrung einer naturwissenschaftlich fundierten Leistung mit industriell-wirtschaftlichen Konsequenzen in der Person von Ihnen, sehr verehrter, lieber Herr Dr. *Castan*, gibt eine willkommene Gelegenheit, uns über Innovation und ihre Voraussetzungen auf dem Gebiet der Technik im allgemeinen und den Beitrag dazu von unserem Lande im speziellen Gedanken zu machen. «Wissenschaft im neuzeitlichen Sinn ist eine kollektive Leistung einer sozialen Gruppe», sagt *Carl Friedrich von Weizsäcker* in «Die Einheit der Natur». Wissenschaft ist danach einerseits ein Erkenntnisstand in dem entsprechenden Gebiet, andererseits ein Ziel. Wenn wir aber vom Individuum ausgehen und uns darüber im klaren sind, dass erst die abendländische Persönlichkeitsauffassung und die daraus sich ergebende Denkweise das ermöglichte, was

wir Naturwissenschaft nennen, so steht zunächst die Einzelleistung, eben die Innovation, jeweils am Anfang – unabhängig von ihrem Ursprung und ihren z.T. milieubedingten Voraussetzungen. Sie steht auch im Mittelpunkt unserer heutigen Betrachtung und nicht das Integral, die Summierung aller diesbezüglichen Errungenschaften – eben der Stand der Wissenschaft. Der Mensch als Spezies und Individuum macht Geschichte; er ist Geschichte und wird in ihr verständlich. Ich komme auf diesen Gedankenkreis am Schluss meiner Ausführungen zurück, wenn wir den Einfluss und die Bedeutung des Milieus und der Tradition im Zusammenhang mit unserem Thema besprechen.

Auf der Suche nach neuen, spezifischen Werkstoffen, die auch in der Dentaltechnik verwendbar wären, haben Sie, Herr Dr. Castan, in den dreissiger Jahren Glycidyläther des 2,2-Bis-4-oxyphenylpropan, kurz des Bisphenols A, mit Säureanhydriden zur Umsetzung gebracht und dabei unlösliche Körper erhalten (Anmeldung durch Fa. *de Trey*, P. Castan vom 23. 8. 1938, erteilt am 31. August 1940 CH-Patent 211 116). Durch die Reaktion von Epoxiverbindungen und durch die etwa zur gleichen Zeit von *Otto Bayer* vorgeschlagene Verwendung von Di- und Polyisocyanaten mit wasserstoffaktiven Substanzen wurde die dritte Grundreaktion zum Aufbau von Makromolekülen eingeführt, die Polyaddition. Kunststofftechnologisch ist sie zusammen mit der Polykondensation von Methylolverbindungen die Hauptreaktionsart (die Copolymerisation ungesättigter Polyester wurde erst später in der Technik verwendet) zur Bildung der Duroplaste, also jenem Teilgebiet der Kunststofftechnologie, das im Endprodukt, im Werkstück, zu unlöslichen Stoffen führt. Diese Klasse von Harzen findet heute neuartige Möglichkeiten durch die Verwendung als Matrix in Verbundstoffen, in Composites; ich erwähne hier nur die faserverstärkten Materialien, da hiermit ein spezielle Anwendungen ansprechendes und zukunftsträchtiges Gebiet erschlossen wurde.

Wie hat sich nun wirtschaftlich die von Ihnen, Herr Dr. Castan, initiierte Verbindungsgruppe entwickelt? Ihre Erkenntnisse wurden in ihrer Bedeutung von der Ciba schnell erkannt (1942) und nach ergänzenden Arbeiten, die insbesondere auch die möglichen Applikationen betrafen (Ciba AG Juli 1945, z. B. CH-Patent 251 647, Priorität 13. 7. 45), im grosstechnischen Massstab realisiert (kommerzielle Einführung unter dem Markennamen Araldit® an der MUBA Mai 1946). Unabhängig von der Entwicklung in der Schweiz erfolgten analoge Bemühungen in USA durch Devoe & Raynolds zusammen mit Shell. Die Abb. 1 gibt die tonnagemässige Entwicklung der Epoxidharzproduktion in der Welt wieder. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Epoxiverbindungen praktisch immer zusammen mit mindestens einer weiteren Substanz zum Einsatz

\* Vortrag anlässlich der Feier für Dr. Pierre Castan am 27. November 1979 in der Ingenieurschule beider Basel, Muttenz

\*\* Prof. Dr. Hans Batzer, Leiter der Forschung der Division Kunststoffe und Additive, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

kommen, sei es mit polyfunktionellen, um gehärtete Werkstücke zu erhalten, sei es bei der Verwendung etwa als Lackrohstoff mit monofunktionellen, um noch lösliche Zwischenprodukte zu erhalten. Die in der Abbildung angeführte Menge muss also um mindestens 30–40% erhöht werden, um einen realistischen Vergleich mit der zweiten Kurve der Abbildung zu ermöglichen. Diese zweite Kurve gibt die Produktionsmengen aller Kunststoffe, jedoch ohne synthetische Fasern und Kautschuk wieder; sie ist im Massstab 1:100 zu den hergestellten Mengen Epoxidverbindungen dargestellt. Epoxidverbindungssysteme sind demnach mengenmässig mit etwa 1,1% an der gesamten Kunststoffproduktion beteiligt. Bei einer wertmässigen Gegenüberstellung ist ihr Anteil jedoch grösser, da bekanntlich die Epoxidverbindungen zu den höherwertigen Produkten unter den Kunststoffen zählen, was auf ihre Anwendungsgebiete hinweist. Bevor wir jedoch darauf zu sprechen kommen, möchte ich erwähnen, dass der wissenschaftliche Vater aller hochmolekularen Verbindungen an der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich gelehrt und geforscht hat und der Ausdruck «Makromolekül» mit all seinen inhärenten Konsequenzen – die damals heftig umstrittenen Fragen erscheinen uns heute trivial – 1922 von *Hermann Staudinger* zum ersten Mal benutzt wurde. Von diesen Makromolekülen werden heute an die 70 Mio Tonnen im Jahr synthetisch hergestellt, und zwar ausser den in Abb. 1 aufgeführten Kunststoffen ca. 13 Mio Tonnen synthetische Fasern und ca. 8 Mio Tonnen synthetischer Gummi.

Die Ansiedlung der Produktion dieser Verbindungskategorie in der chemischen Industrie bedeutet in Tonnage und Art der Industrialisierung ein wesentliches Moment ihrer Franchise, da sie damit, von der Herstellung von Wirkstoffen ausgehend, erstmals das Gebiet der Werkstoffe tangierte, um heute – wie gesagt – auch

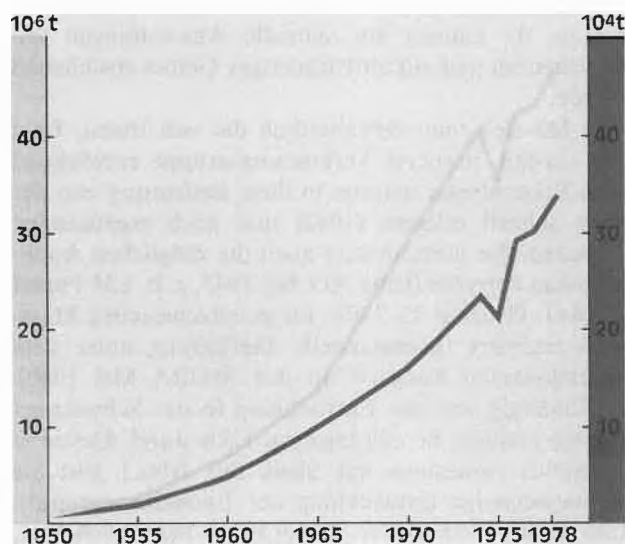


Abb. 1: Weltproduktion von Kunststoffen in Millionen Tonnen. Weltproduktion von Epoxidharzen in 10000 Tonnen.

gegenüber der Schwerindustrie eine beachtliche und gemäss den sich abzeichnenden Tendenzen auch zukunftsfrüchtige Stellung im industriellen Geschehen einzunehmen. Die Auswirkungen dieses Zweiges der chemischen Wissenschaft waren und sind richtungsweisend und beeinflussten signifikant die Struktur unserer Industrie. Diese Bemerkungen reizen dazu, die heute teilweise kritisch beurteilten Zukunftsaspekte der technischen Chemie auch von diesem Gesichtspunkt aus zu diskutieren. Wir würden aber damit unser Thema, das historisch ausgerichtet ist, verlassen.

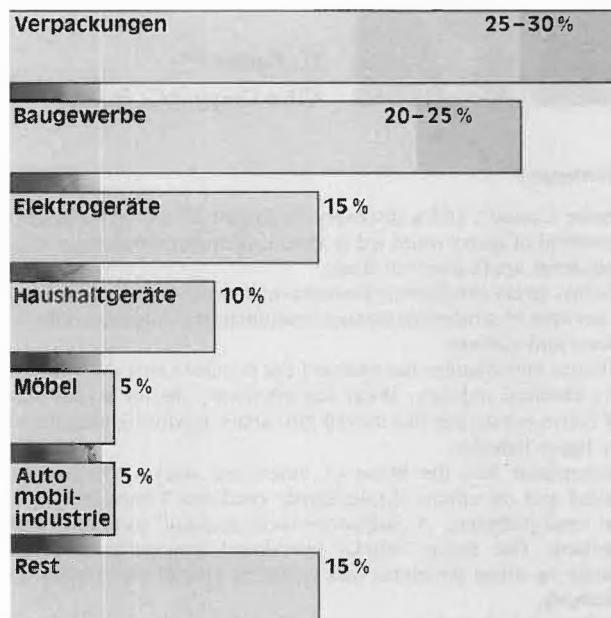


Abb. 2: Kunststoffverbrauch nach Anwendungsgebieten in Westeuropa (in Gewichts-%).

Wenden wir uns kurz den Anwendungsgebieten der synthetischen Werkstoffe zu. Für Westeuropa werden sie gemäss einer Aufstellung der APME in der Abb. 2 wiedergegeben. Daraus ergibt sich, dass etwa 50% in der Verpackungs- und Bauindustrie verbraucht werden. Rund 25% kommen in solchen Applikationen zum Einsatz, bei denen spezielle Eigenschaften erforderlich sind, die durch die herkömmlichen Werkstoffe nicht gegeben waren. So kann man wohl mit gutem Gewissen sagen, dass die Elektro- und Elektronikindustrie ohne organisches Isolationsmaterial, ohne Ihre Epoxidverbindungen, Herr Dr. Castan, nicht ihren heutigen Stand hätte erreichen können. Eine ähnliche Entwicklung bahnt sich bei der Automobilindustrie an, die bekanntlich mit mehr als 10% des Bruttosozialproduktes der bedeutungsvollste Industriezweig unseres Zeitalters geworden ist. Die Vielfältigkeit der Anforderungen verlangt aber nicht nur eine entsprechende Variationsbreite der Werkstoffe, sondern bei der Herstellung der Werkstücke auch verschiedenartige Verarbeitungstechnologien. Die Verarbeitungstechnik der organischen Werkstoffe hat, ausgehend von Maschinen zur Verarbeitung von Metallen, insbesondere Eisen

und Stahl, mit spezifischen Entwicklungen eigenständige Wege beschritten.

Das Gesamtbild der Kunststoffindustrie lässt sich wie in Abb. 3 als Dreieckschema wiedergeben. Das Werkstück kann dabei sowohl ein End- als auch ein Zwischenprodukt sein. Nur in der Korrelanz und gegenseitigen Verflechtung ist das Geschehen in dieser Industrie verständlich.

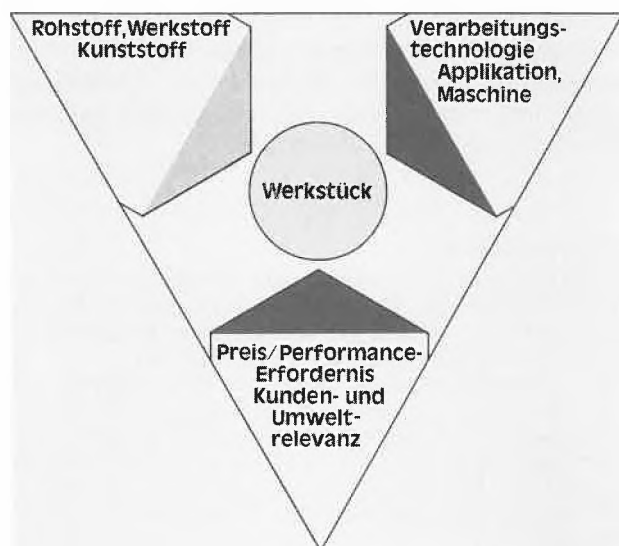


Abb. 3: Interdisziplinäre Zusammenhänge in der Kunststoffindustrie.

Wenn wir heute den Eckpunkt Werkstoff/Kunststoff bevorzugt behandeln, dann hat das die Ursache, dass Ihre Innovation, Herr Dr. Castan, eben in diesem Sektor liegt; dies gibt mir eine Entschuldigung dafür, dass ich in meinem Fachgebiet bleiben kann und nicht Beiträge beschreiben und bewerten muss, deren Bedeutung ich nicht beurteilen, bestenfalls abschätzen kann. Im Gebiet der Kunststoffe haben wir in der Schweiz neben Ihrer Leistung und den Folgeerfindungen die Arbeiten über Melaminharze 1935 (Ciba, CH-Patent 193 630, Priorität 28.9.35) und die technische Herstellung des Rohstoffes Melamin (Ciba, CH-Patent 189 406, Priorität 14.12.35) zu würdigen, weiterhin die Anilinformaldehydprodukte (DRP 487 654, 496 981 und 562 518), die unter dem Handelsnamen «Cibanit» speziell der Elektroindustrie angeboten wurden. Daneben sollen die Untersuchungen von *Paul Halbig* genannt werden, der ab 1939 im Dienste der Lonza die Grundlagen für deren Aktivität in der Chemie der Vinylpolymeren legte; seine Tätigkeit umfasste Probleme, die ihren Ausgang bei der Synthese der Monomeren nahmen und über die Polymerisation bis hin zu den spezifischen Applikationen führten. Erst in neuerer Zeit wird das von Halbig gefundene Spinnverfahren von Polyacrylnitril aus Salpetersäurelösung in Japan grosstechnisch realisiert. Auch die Polyamide der Emser Werke, die z. T. neuartige Strukturen aufweisen, oder auch durch besondere Herstellungsverfahren

charakterisiert sind, sollen als Beitrag ausgehend von der linken Ecke des den Zusammenhang und die Symbiose verdeutlichenden Bildes genannt werden.

1962 hat Dr. *Karl Frey* (Kunststoffe-Plastics, 9. Jg., Nr. 3, 1962) in einem Vortrag in Paris auf hemmende, ja negative Faktoren für den Aufbau und die Entwicklung einer Kunststoffindustrie, die auf Massenprodukten und Grossproduktionen auf petrochemischer Basis aufgebaut ist, in einem kleinen Land ohne Rohstoffe hingewiesen. Er fährt dann fort: «Diesen, der Entwicklung einer Kunststoffindustrie hemmend wirkenden Gegebenheiten gegenüber dürfen andererseits Faktoren gegenübergestellt werden, welche zweifellos als positiv gewertet werden können. So vor allem der hohe Stand der technischen Entwicklung, welcher sich in der schweizerischen Industrie herausgebildet hat. Die Notwendigkeit, im internationalen Konkurrenzkampf bestehen zu können hat neben dem Begriffe der Qualität auch die Initiative gefördert, Probleme auf neuartigem Wege zu lösen, weshalb auch neue Werkstoffe stets frühzeitig auf Interesse gestossen sind. In diesem Zusammenhang sei z. B. die Elektroindustrie erwähnt, welche sowohl hier wie in anderen Ländern der Entwicklung neuer Kunststoffe viele Impulse gab. ...» Diese Ausführungen, denen ich auch aus heutiger Sicht nichts Wesentliches beizufügen habe – die Liste der als ein Beispiel aufgeführten Industrie zu erweitern durch Erwähnung der Tätigkeitsgebiete, in denen unser Land ein spezielles Renommee genießt, ist für jeden ein leichtes – weisen besonders auf die untere Ecke des Dreiecks hin: Kundenrelevanz sowie auf die dazwischen liegenden Bereiche, die sich mit Halbzeug und Halbfabrikaten beschäftigen. Der Kunststoffverbrauch in der Schweiz wird durch die Spezialität dieser Beziehungen bestimmt, auf die *H. H. Meiner* 1961 (Schweizerische Handelszeitung Nr. 23 vom 8. Juni) hingewiesen und die sich bis heute nicht grundsätzlich geändert hat.

Dass die hochentwickelte Maschinenindustrie, die u. a. der Textilindustrie so viele Impulse gab, auch in der Verarbeitungstechnologie der Kunststoffe sich erfolgreich betätigt, bedarf sicherlich keiner besonderen Betonung. Speziell auf dem Sektor der Automatisierung und Präzision liegt auch hier die Stärke dieser Industrie in unserem Lande.

Gestatten Sie mir die Erwähnung von zwei Faktoren, die nicht speziell einem der genannten Eckpunkte im Dreieck zugeordnet werden können, sondern mehr oder weniger im Zentrum beim Werkstück liegen: Der eine Faktor betrifft die Beeinflussung der Qualität des Werkstückes als solches, der andere die Interdependenz des Systems.

Alle Werkstoffe sind der Korrosion unterworfen, die durch die Umwelteinflüsse und die Umstände ihrer Verwendung mehr oder weniger stark hervorgerufen wird. Die Qualität der Werkstücke bezüglich Haltbarkeit zu verbessern, ist die Aufgabe aller der Zusätze, die als Stabilisatoren bezeichnet werden. Da aus unserem

Hause, der Ciba-Geigy, massgebliche Entwicklungen auf diesem Sektor stammen und wir hier auch einen signifikanten Marktanteil besitzen, möchte ich nicht pro domo reden. Diesen Anteil an der Innovation im Sektor Kunststoffindustrie nicht zu erwähnen, würde jedoch bedeuten, einen wesentlichen Parameter im System zu vergessen, wird doch der Wert eines Werkstückes nicht nur tel quel bestimmt, sondern ebenso sehr durch Lebensdauer und damit auch durch Wiedereinbau- und Montagekosten, Ausfallzeiten der ganzen Anlage und andere Faktoren massgeblich beeinflusst. Der Einsatz vieler Werkstücke bzw. ihre Herstellung aus manchen Kunststoffen in technisch sinnvoller Weise wird oft erst durch diese Zusätze ermöglicht.

Einleitend habe ich von Weizsäcker zitiert, der sagt, dass Wissenschaft eine kollektive Leistung einer sozialen Gruppe sei; dann betrachteten wir Individualleistungen, Innovationen auf dem Gebiete der Kunststoffe und ihrer Anwendung in unserem Lande – ausgehend von der historischen Leistung Pierre Castans. Wir sind uns im klaren, dass Innovationen zusammen mit anderen Leistungen in ihrer Summierung eben den jeweiligen Stand des Wissens ergeben und den Fortschritt bedingen, dessen Resultate wiederum die soziologischen und weltanschaulichen Fundamente des Individuums sind, das Mitglied eben dieser sozialen Gruppe ist. «Vielgestaltigkeit gehört zum Menschsein, gerade weil Traditionen nicht naturbedingt, weil sie Schöpfungen der Freiheit sind» und «Aller Fortschritt ist Weiterschreiten auf der Basis einer Tradition, alle Tradition ist bewahrter Fortschritt der Vergangenheit», um von Weizsäcker weiter zu zitieren. Wir haben also den Dualismus zwischen individueller Innovation und

kollektiver Wissenschaft im Parameter Zeit zu realisieren. Beides benötigt ein adäquates Milieu, das geistige Klima und Information, was wiederum vermittelnde Organe voraussetzt. Das Niveau dieser Organe ist also ein entscheidender Faktor in diesem komplizierten Geschehen. In unserem Lande haben wir hervorragende Stätten, die dieser Aufgabe gerecht werden, das sind neben unseren Universitäten und höheren Lehranstalten insbesondere die Eidgenössischen Technischen Hochschulen, die hierfür einen international anerkannten Standard gesetzt haben. Auch das ist ein bedeutender Beitrag der Schweiz an die Naturwissenschaft und damit ebenso für Innovationen auf dem Gebiet der chemischen Werkstoffe.

#### *Zusammenfassung*

Ausgehend von der historischen Leistung Pierre Castans werden die industriell-wirtschaftlichen Konsequenzen seiner Entdeckung sowie andere Innovationen auf dem Gebiet der Kunststoffe betrachtet, soweit sie schweizerischen Ursprungs sind.

Die tonnagemässige Entwicklung der Weltproduktion von Epoxidharzen wird mit derjenigen aller Kunststoffe verglichen. Ursprünglich auf die Herstellung von Wirkstoffen konzentriert, hat die Chemieindustrie das Gebiet der synthetischen Werkstoffe betreten. Von hier führt der Weg zum Werkstück, dessen Herstellung neuartige und eigenständige Verarbeitungstechnologien erfordert.

In einem Dreieckschema mit dem Werkstück als Mittelpunkt lassen sich die interdisziplinären Zusammenhänge in der Kunststoffindustrie anschaulich darstellen.

In einem rohstoffarmen Land wie der Schweiz bestehen angesichts des hohen Standes der technischen Entwicklung, etwa ihrer leistungsfähigen Maschinenindustrie, und gefördert durch hervorragende Ausbildungsstätten ausserordentlich gute Voraussetzungen für innovative Beiträge.

## Epoxidharze – Schlüsselmaterialien der Elektroindustrie\*



M. Vogelmann\*\*,  
Brown Boveri & Cie. AG,  
Baden

\* Vortrag, gehalten am 27. November 1979 in der Ingenieurschule beider Basel in Muttensz, zum 80. Geburtstag von Dr. P. Castan

\*\* Dr. M. Vogelmann, Brown Boveri & Cie AG, Abteilung Kunststoffe, CH-5401 Baden

#### *Summary*

Epoxy resins and the insulating materials produced from them have become key materials in the electrical industry owing to the wide scope for combination of their properties and for processing them. In many cases an economically and technically satisfactory solution could only be found to many problems in the field of electrical equipment and machines by employing this category of special plastic materials. It is more than likely that plastics, and thus epoxy resins too, will continue to gain in significance in the electrical and electronics industry.

Seit der Nachkriegszeit hat eine deutliche Tendenz eingesetzt, einen Teil der herkömmlichen Materialien der Elektrotechnik durch Kunststoffe bzw. daraus abgeleitete Isolierstoffe zu substituieren. Erwähnt seien hier vor allen Dingen Porzellan, Glas, aber auch zum Teil metallische Werkstoffe. Neben diesem Substitutionsprozess war jedoch von mindestens gleicher Bedeutung, dass eine Reihe neu auftretender konstruktiver

Probleme erst durch den Einsatz von Kunststoffen einer wirtschaftlich und technisch befriedigenden Lösung zugeführt werden konnten. Dadurch traten neben die klassischen Materialien Kunststoffe als gleichwertige Partner. Verfolgt man die neuen Trends in der Elektroindustrie, und hierbei besonders in der Elektronikindustrie, so kann man vermuten, dass die Bedeutung der Kunststoffe noch weiter zunehmen wird. Diese Prognose wird durch die Tatsache erhärtet, dass bei den Kunststoffen und den mit ihnen verwandten Isolierstoffen noch eine Reihe bisher nicht ausgeschöpfter Entwicklungsmöglichkeiten bestehen.

Während auf vielen Gebieten des täglichen Lebens sogenannte Massenkunststoffe eingesetzt werden, verwendet die Elektroindustrie in breitem Masse Spezialkunststoffe. Zu diesen gehören auch die Epoxidharze. Zurückzuführen ist ihr bevorzugter Einsatz unter anderem auf die grosse Vielfalt der möglichen Eigenschaftskombinationen im Hinblick auf das elektrische, mechanische und thermische Verhalten. Daneben können Epoxidharze in den verschiedensten Verarbeitungsformen, wie als Giessharz, Imprägnierharz, Pressmasse, Klebstoff und als faserverstärktes Material zur Anwendung kommen. Sie sind für die Elektroindustrie eigentliche Werkstoffe nach Mass geworden, die in einem weiten Bereich den technischen Problemstellungen anpassbar sind. Einige Beispiele sollen diese Aussage untermauern.

Bei grossen Generatoren, die der Umwandlung mechanischer in elektrische Energie in Kraftwerken dienen, war in den letzten Jahrzehnten der Wunsch nach immer höheren Leistungen festzustellen. Viele der früheren Werkstoffe, wie z.B. Asphalt, Schellack oder Holz können die heute gestellten Forderungen nicht mehr erfüllen. Unter anderem hat der Einsatz von Epoxidharzen als Imprägnierharz, Klebstoff oder faserverstärkt Maschinengrössen von 1300 und mehr Megawatt in ihrer heutigen konstruktiven Gestaltung erst ermöglicht. Während man z.B. bei betriebsnotwendigen Spannelementen noch in den 50er-Jahren mit unmagnetischen Stählen, ja sogar teilweise mit Holz auskam, mussten bereits in den 60er-Jahren wegen der hohen Spannungen und Leistungen nichtleitende, elektrisch und mechanisch sehr hochwertige Werkstoffe eingebaut werden. Dies führte zwangsläufig zu faserverstärkten Kunststoffen, wobei sich Epoxidharze als optimal erwiesen haben.

Von grosser Bedeutung sind Epoxidharze für die Energieverteilung, vor allem als Giessharze und in faserverstärkter Form, geworden. So baut z.B. die moderne SF<sub>6</sub>-Schalter- bzw. Schaltanlagentechnik auf diesen Werkstoffen als elektrisch und mechanisch sehr hoch beanspruchbarem Isoliermaterial auf. Die SF<sub>6</sub>-Technik gestattet es, wegen ihres bedeutend kleineren Raumbedarfs verglichen mit den konventionellen Techniken, Betriebsspannungen bis über 500000 Volt und Nennströme bis 5000 A direkt in grosse Verbraucherzentren hineinzuführen. Auf diese Art können die Versorgungsprobleme von Grossstädten und Industriezentren, wo meistens nur ein beschränktes Platzangebot besteht, erfolgreich gelöst werden.

Doch nicht nur in der Hoch- und Mittelspannungstechnik mit ihren grossen und grössten Komponenten haben Epoxidharze technische Fortschritte ermöglicht. Auch im Bereich der kleinen Bauteile und der niederen Spannungen und Ströme, d.h. im Bereich der Elektronik, sind wesentliche Entwicklungen erst durch diese Materialien möglich geworden. Es sei in diesem Zusammenhang nur an die zahllosen elektronischen Komponenten, die mit Epoxidharzen verkapselt bzw. vergossen werden oder an die Basismaterialien für gedruckte Schaltungen erinnert.

Die wenigen angeführten Beispiele stellen nur einen schmalen Ausschnitt der Anwendungspalette der Epoxidharze in der Elektrotechnik dar. Man kann grundsätzlich sagen, dass der Einsatz dieser Werkstoffklasse quer durch das ganze Gebiet der Elektrotechnik von der Mikroelektronik bis zum grössten Generator reicht. Die auf den Ergebnissen der Arbeiten von Dr. P. Castan basierenden Epoxidharze werden mit Recht als Schlüsselmaterialien der Elektroindustrie bezeichnet.

#### *Zusammenfassung*

Epoxidharze und die aus ihnen hergestellten Isolierstoffe sind wegen ihrer vielfältigen Möglichkeiten bezüglich Eigenschaftskombinationen und Verarbeitung Schlüsselmaterialien der Elektroindustrie. In vielen Fällen sind Probleme aus dem Gebiet elektrischer Einrichtungen und Maschinen erst durch den Einsatz dieser Klasse von Spezialkunststoffen einer wirtschaftlichen und technisch befriedigenden Lösung zugeführt worden. Es ist zu erwarten, dass Kunststoffe und damit auch Epoxidharze in der Elektro- und Elektronikindustrie weiter an Bedeutung gewinnen werden.

## Der Einsatz von Epoxidharzen im Anstrich- und Beschichtungssektor\*



Erich V. Schmid \*\*,  
Georg Fey & Co AG,  
St. Margrethen

### Summary

The importance of the epoxid resins for surface protection reflexes the use of ca. 50 % of all the produced epoxid resins. The reasons for that are various. Besides extremely good adhesion on all substrates, the quick drying time, the abrasion resistance and very good resistance against liquid filling materials play the main role.

According to application classification, 60 % of the solvent, respectively water diluted forms of the resins are used as epoxid resin ester, as condensation partner with amino and phenol resins and as air drying two components paints.

Fourty percent of the resins are used in solventfree coatings and as baking powder coatings.

An outlook for the future development concludes the lecture.

### 1. Die Bedeutung der Epoxidharze für den Coatingsektor

Nichts kennzeichnet besser den Stellenwert eines Produktes auf dem Markt als ein paar statistische Zahlen. Bei einer jährlichen Epoxidharzproduktion von über 300 000 Tonnen auf der ganzen Welt, beträgt der Verbrauch für den Anstrich- und Beschichtungssektor – je nachdem ob man Bodenbeschichtungen miteinbezieht oder nicht – ca. 45 %, oder mit Bodenbeschichtung 55 %, also rund 50 % der gesamten produzierten Menge – eine beachtliche Zahl.

Dabei wollen wir den Unterschied zwischen Anstrichstoff und Beschichtungsstoff so ziehen, dass wir alles was mit Schichtdicken unter 500  $\mu\text{m}$  appliziert wird als Anstrichstoff bezeichnen, alles was über 500  $\mu\text{m}$  appliziert wird als Beschichtungsstoff. Natürlich kann man sich über diese Einteilung streiten, sie ist etwas willkürlich, aber gestattet doch eine Definition.

Es sind verschiedene Gründe, warum sich die Epoxidharze in ihren verschiedenen Anwendungsformen einen relativ breiten Sektor bei den Anstrich- und Beschichtungsmitteln erobert haben. Die Gründe sind kurz zusammengefasst folgende:

#### a) Die überragende Haftung.

Epoxidharze allein und besonders in Verbindung mit ihren Vernetzungskomponenten, wie Amine, Polyamide, Aminoharze, Phenolharze usw. zeigen eine enorm hohe Haftung auf praktisch allen Untergründen. Die Werte kann man nach der Abreissmethode messen und sie liegen z.B. auf sandgestrahltem Stahl auf über 150  $\text{kp}/\text{cm}^2$ , auf Beton und Eternit zwischen 30–40  $\text{kp}/\text{cm}^2$ , wobei im letzteren Fall der Beton bzw. das Eternit der schwächere Teil der Verbindung ist, d. h. die Adhäsion ist stärker als die Kohäsion von Beton und Eternit. Selbst auf rostfreiem Stahl, Zink, Messing usw. erhält man erstaunlich hohe Werte, genau so wie auf diversen Plastik- und Kunststoffunterlagen. Nicht umsonst sind die Epoxidharze in Verbindung mit den entsprechenden Härtern als Universalklebstoff praktisch in jedem Haushalt zu finden.

#### b) Trocknung und Durchhärtung.

Die Trocknung und Durchhärtung bei lufttrocknenden Epoxidsystemen ist bei Temperaturen über 15°C äusserst schnell, wobei auffällt, dass im Prinzip infolge der Additionsreaktion keine Schrumpfungen eintreten, was ebenfalls ein Grund für die vorher erwähnten hohen Haftungswerte ist.

Bei Einbrennlacken dürfte man durchschnittlich mit Einbrenntemperaturen, je nach Vernetzungspartner zwischen 150–250° während 5–30 Minuten arbeiten.

#### c) Die Beständigkeiten.

Epoxidharze mit ihren Vernetzungspartnern zeigen sehr hohe Beständigkeiten vor allem gegen Alkalien, was ihre Bedeutung für die Beton- und Zink-Beschichtung besonders unterstreicht. Ebenfalls sind sie gut beständig gegen Säuren, gegen die meisten Lösungsmittel und vor allem hervorragend beständig gegen Wasser. Die Wetterechtheit kann man dagegen als eher mässig bezeichnen, d. h. sie neigen innert 6 Monaten stark zum Kreiden, was aber für gewisse Anwendungszwecke wie Korrosion- und Unterwasser-schutz praktisch keine Rolle spielt.

#### d) Hohe Abriebbeständigkeit.

Die einmalige Kombination von Elastizität und Härte dieser Produkte ergibt die Voraussetzung für sehr gute Abriebeigenschaften. So werden sie für hochabrieb-feste Bodenbeläge mit oder ohne eingestreutem Quarzmehl, verschleissfeste Anstriche bei Dammverschlüssen in Wasserkraftwerken usw. mit Erfolg eingesetzt. Diese gleichzeitige Verbindung von hohen Abriebeigenschaften mit der sehr guten Wasserbeständigkeit machen die Produkte besonders geeignet für den Stahlwasserbau, bei Turbinenauskleidungen etc., die oft mit stark geschiebehaltigem Wasser beschickt werden. Zusammenfassend kann man sagen, dass es nicht einzelne Eigenschaften waren, die den Epoxidharzen zu ihrer hohen Bedeutung in der Lackindustrie verholfen

\* Vortrag, gehalten am 27. November 1979 in der Ingenieurschule beider Basel in Muttenz zum 80. Geburtstag von Herrn Dr. P. Castan.

\*\* Erich V. Schmid, Techn. Dir. der Georg Fey & Co AG, CH-9430 St. Margrethen.

haben, es war die Summe aller guten Eigenschaften, wie sie oben angeführt worden sind, die in der Form kaum bei anderen Produkten aufzufinden sind.

## 2. Unterteilung der Epoxidprodukte nach Vernetzungspartner und Einsatz

Wenn man die Gesamtmenge der im Anstrich- und Beschichtungssektor eingesetzten Epoxidharze = 100 setzt, so ergeben sich die nachfolgenden ungefähren Prozentzahlen, die von 2 bedeutenden Epoxidharzherstellern mit einigen Variationen zur Verfügung gestellt worden sind. Es soll bei der Aufzählung dieser Produkte im gewissen Sinne chronologisch vorgegangen werden, d.h. die Aufstellung ist in der Reihenfolge ihres Erscheinens auf dem Markte gegliedert worden.

### 2.1 Lösungsmittel- und wasserhaltige Anstrichstoffe (60%)

#### *Epoxidharz-Fettsäureester einkomponentig.*

Eines der ersten Anwendungsgebiete der Epoxidharze war die Kombination dieser Produkte mit Fettsäuren, wobei luft- und ofentrocknende Produkte hergestellt wurden. 1950 bis 1952 erschienen die ersten Publikationen, und die Lackindustrie, die damals schon mit der Verkochung von Alkydharzen bestens vertraut war, versuchte, diese Produkte mit Erfolg im luft- und ofentrocknenden Sektor einzusetzen. Eines der grossen Gebiete ist heute der Einsatz eines Primers im Automobil- und Fahrzeugbausektor. Ein Grossteil der Epoxidharzester wird dabei in Form der wasser- und verdünnbaren Modifikation für die Elektrophorese ver-

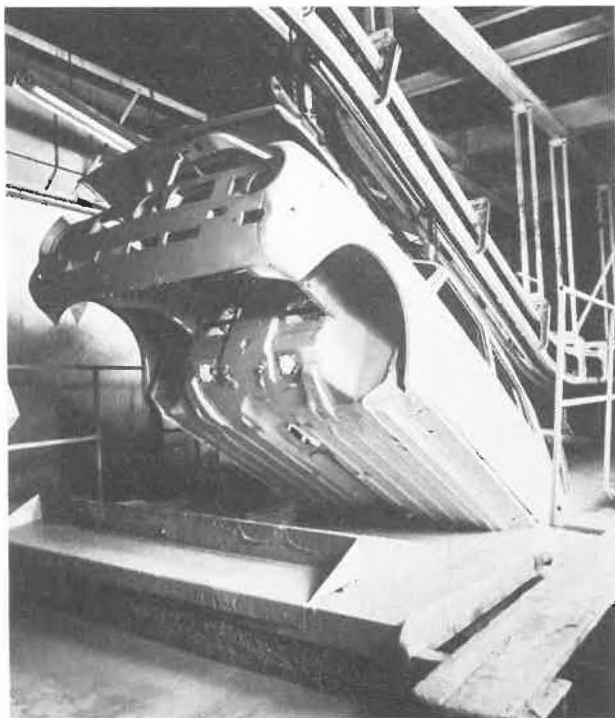


Abb. 1: Elektrophoretische Tauchlackierung einer Auto-Karosserie mit Epikote-Ester (Photo: Shell/Chemie Switzerland)

braucht. Man rechnet heute mit folgenden Anteilen: ca. 10–20% der hergestellten Epoxidharze werden heute noch für diesen Sektor verwendet.

#### *Epoxidharz-Einbrennlack.*

Das Erscheinen dieser Gruppe auf dem Markt kam etwas später, nämlich in den Jahren 1952 bis 1955. Dabei wurden die Epoxidharze mit ihren Vernetzungspartnern wie Aminoharze oder Phenolharze kombiniert. Man erhielt so ausserordentlich resistente, haftere und sehr gut applizierbare Produkte, die allerdings alle bei Temperaturen zwischen 160 bis 250° eingebrannt werden mussten. Sie sind das gegebene Material für die Innenschuttlacke von Emballagen und Dosen, für alle möglichen Füllgüter wie Lebensmittel, technische Produkte usw., man kennt sie auch unter dem Namen Gold- und Weisslacke bei der Innenlackierung von Bier- und Konservendosen. Der Anteil dieser Epoxidharze für die Einbrennlacke liegt relativ hoch, er beträgt nämlich 25%.



Abb. 2: Bierdosen, Spraydosen und Tuben. Innenbeschichtung mit Epoxid-Einbrennlacken (Photo: Ciba-Geigy AG Basel)

#### *Lufttrocknende Zweikomponentensysteme.*

Die Zweikomponenten Epoxidharzsysteme enthalten als eine Komponente das gelöste Epoxidharz, oft pigmentiert in verschiedenen Farbtönen und als zweite

Komponente die aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Amine oder Polyamide. Durch Mischen dieser beiden Komponenten erhält man ein lufttrocknendes Produkt, das sich seit 1955 in steigendem Masse für Wandbeschichtungen, Bodenbeschichtungen, im schweren Korrosionsschutz, Stahlwasserbau, Schiffsbau, Offshore-Konstruktionen bewährt hat. Oft zum Teil werden diese Produkte mit Teer als Verschnittmittel modifiziert, wodurch eine Verbilligung und eine Verbesserung der Säure- und Salzwasserbeständigkeit erzielt wird. Der Anteil der Epoxidharze die sich für diesen Zweikomponenten-Einsatz eignen geht allerdings in letzter Zeit etwas zurück zugunsten der lösungsmittelfreien Version, er beträgt heute noch ca. 20%.

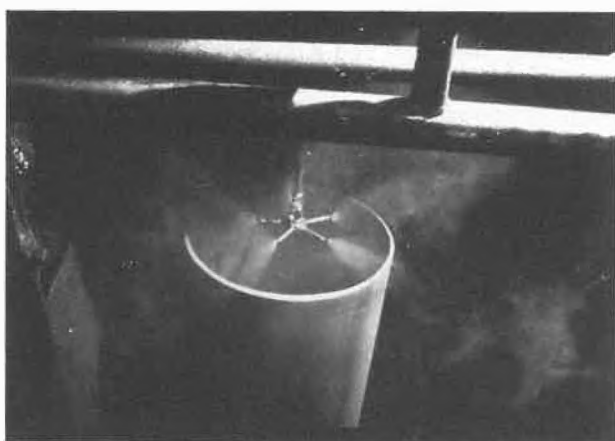


Abb.3: Spritzen einer Gas- oder Oelpipeline mit Zweikomponenten-Epoxid-Emaillacken (Photo: Ciba-Geigy AG, Basel)

## 2.2 Lösungsmittelfreie Beschichtungen (40%)

Ausgehend von den Schlagwörtern Umweltschutz und Lufthygiene haben sich heute 2 Einsatzgebiete für Epoxidharze herauskristallisiert, die in erster Linie auf der Freiheit von Lösungsmittel basieren. Diese zwei Gebiete haben heute absolut steigende Tendenz.

### Lösungsmittelfreie Zweikomponenten-Beschichtungen

Seit 1960 ist der Einsatz der lösungsmittelfreien Zweikomponenten Epoxidharz-Beschichtungen, die auf den niedrig molekularen Epoxidharzen in Kombination mit lösungsmittelfreien Aminen und Polyamiden beruhen, in steigendem Masse vorhanden. Im Prinzip sind es die gleichen Materialien wie bei den Zweikomponenten-lösungsmittelhaltigen Produkten, nur dass sie mit niedrigmolekularen Komponenten arbeiten, die flüssig genug sind, um eine Senkung der Viskosität durch Lösungsmittel zu umgehen. Diese Produkte werden normalerweise von Hand appliziert. Ein grosses Gebiet ist aber heute bereits mit Zweikomponenten-Pistolen, wobei die beiden Produkte, Epoxidharz und Amin in getrennten Leitungen bis zur Spritzpistole geführt werden, dort gemischt und so appliziert werden. Das Hauptanwendungsgebiet dieser lösungsmittelfreien Beschichtungen sind Bodenbeschichtungen auf

Beton und Stahl, dann vor allen Dingen aber auch Produkte für den schweren Korrosionsschutz im Stahlwasserbau für Offshorekonstruktionen etc. Ihr Anteil liegt heute bei ungefähr 20%.



Abb.4: Verlegen eines selbstnivellierenden Bodenbelages auf Basis von Epikote-Harzen (Photo: Walo Bertschinger AG, Zürich)

### Epoxid-Pulversysteme

Gänzlich ohne Lösungsmittel arbeiten die Epoxid-Pulversysteme, die in der Metallindustrie für hochabriebfeste und strapazierfähige Beschichtungen in Schichtstärken von 80–100  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden. Diese Epoxidpulver werden aus bei niedriger Temperatur schmelzenden Epoxidharzen, Härtern, Zuschlagstoffen, Katalysatoren usw. zusammenschmolzen und dann durch Spezialmühlen auf eine Teilchengrösse von 50–100 Mikron heruntergemahlen. Nach der Applikation wird dieses Pulver dann bei 180 bis 200° eingebrannt und verschmilzt zu einem absolut homogenen, kompakten Film. Seit 1965 beginnen diese Pulver eine grosse Rolle zu spielen, indem sie die konventionellen Einbrennlacke auf Basis Alkyd/Melamin oder Alkyd/Harnstoffharze sukzessive zurückdrängen. In der Regel werden sie mit elektrostatischen Pulverspritzpistolen aufgetragen, wobei die Ausbeute dieser Applikationsart bis zu 95% beträgt, d. h. das nicht be-



Abb.5: Spritzen mit elektrostatischer Pulverspritzpistole (Photo: Gema AG, St. Gallen)

nötigte Pulver wird wieder eingesammelt und wieder in der Pistole verspritzt.

Vor einiger Zeit wurde dieses Material als das Beschichtungsmaterial für den Metallsektor betrachtet und die Prognose aufgestellt, dass innert den frühen 80er Jahren praktisch die normalen lösungsmittelhaltigen Einbrennlacke vollständig davon verdrängt werden würden. Diese Prognose hat sich nicht erfüllt, Epoxidharzpulver haben heute ungefähr einen Marktanteil von ca. 15–20% aller produzierten Epoxidharze erobert.

### 3. Zukunft der Epoxidharze für den Anstrich- und Beschichtungssektor

Es ist heute schwierig eine Prognose zu stellen. Einerseits zeigt sich ein Trend für hochwertige Beschichtungen, die sich doch durch wesentlich längere Haltbarkeit auszeichnen und Renovationsanstriche erst zu einem späteren Zeitpunkt notwendig machen. Oft sind es auch Beschichtungen von Teilen, die zu einem späteren Zeitpunkt praktisch nicht mehr zugänglich sind. Erwähnt werden soll dabei die Unterwasserbeschichtung von Offshore-Konstruktionen oder Tunnelpanzerungen der Stahlsegmente, wobei die Bergseite durch Epoxidharz/Teer mit einem Daueranstrich geschützt ist.

Andererseits hat sich in letzter Zeit ein Wermutstropfen in die Euphorie des Epoxidharzzuwachses für den Coatingsektor eingeschlichen, nämlich die allergischen Reaktionen der skandinavischen Gewerkschaften gegen den Einsatz von Epoxidharz. Dank den stark umstrittenen Untersuchungen eines Wissenschaftlerteams der Universität Kopenhagen wurden den

Epoxidharzen starke gesundheitschädliche Wirkungen nachgewiesen.

Das hatte zur Folge, dass heute in Skandinavien es kaum noch Arbeiter gibt, die Epoxidharze verarbeiten wollen, wie z. B. bei der Gross-Kläranlage von Kopenhagen, in Lynetten, die praktisch ungestrichen in Betrieb genommen werden musste, mit all ihren Folgen für die mangelnde Reinigungsfähigkeit, die Verseuchung durch Bakterien usw.

Wie weit dieser Einfluss der «Anti-Epoxy-People» wie eine englische Zeitschrift sie scherzhaft genannt hat, in Zukunft sein wird, wissen wir noch nicht. Es scheint aber doch so zu sein, dass sich am Horizont eine deutliche Wolke in Bezug auf die Weiterverbreitung von Epoxidharzen für den Coatingsektor zeigt. Zusammenfassend bleibt aber doch die Tatsache bestehen, dass in der Form der Epoxidharze dem Lack- und Beschichtungstechniker heute Materialien zur Verfügung stehen, die in der Summe der Eigenschaften von kaum einem anderen Material erreicht werden.

#### Zusammenfassung

Die Bedeutung der Epoxidharze für den Oberflächenschutz spiegelt sich im Verbrauch von 50% aller produzierten Epoxidharze wieder. Die Gründe hierfür sind mannigfaltig: Neben der überragend guten Haftung auf allen Untergründen spielen die schnelle Trocknung, der Abriebwiderstand und die sehr gute Beständigkeit gegen flüssige Füllgüter die Hauptrolle.

Nach Anwendungszwecken aufgeteilt, werden 60% der Harze in lösungsmittel- bzw. wassergelöster Form verbraucht als Epoxidharzester, als Kondensationspartner von Amino- und Phenolharzen und als lufttrocknende Zweikomponentenlacke.

40% der Harze werden in lösungsmittelfreien Beschichtungen und als einbrennbare Pulverbeschichtungen verwendet.

Ein Ausblick auf die künftige Entwicklung beschliesst den Vortrag.

## Nobelpreisträger der Schweiz\*

A. Dées de Sterio\*\*



Vladimir Prelog

Prof. Dr. Dr. dres. h.c. *Vladimir Prelog* ist nicht der erste in der früheren österreichisch-ungarischen Monarchie geborene Laureat des Nobelpreises, auch nicht der erste, der, nach der Zerstörung

\* Fortsetzung aus CHIMIA 33 (1979) 261.

\*\* Alexander Dées de Sterio, Konrad-Glatt-Strasse 17, D-6230 Frankfurt

dieses Staatsgebildes sich nach Westen wendend, das Bürgerrecht der Schweiz erhielt und dort für seine wissenschaftliche Entfaltung freien Spielraum fand. Er wurde am 23. Juli 1906 in Serajewo, der Hauptstadt Bosniens, geboren, legte mit 18 Jahren die Reifeprüfung am Realgymnasium von Kroatiens Hauptstadt Zagreb (Agram) ab und übersiedelte im gleichen Jahr nach Prag. 1928 erhielt er an der Technischen Hochschule das Diplom sc. techn. und war anschliessend bis 1935 Leiter des Laboratoriums einer chemischen Fabrik.

Seine wissenschaftliche Tätigkeit im Feinchemikalienggebiet führte ihn frühzeitig zur Stereochemie (Untersuchung der räumlichen Anordnung der Atome in den Molekülen), und Hinweise sprechen dafür, dass damals auch deutsche (unpolitische) Forschungsstätten auf den «tschechischen» Jungforscher aufmerksam wurden. 1935 holte ihn seine alte Heimat als Dozent an die technische Fakultät der Universität Zagreb zurück. Nach dem Einmarsch der deutschen Armee in Jugoslawien verliess Prelog, seit einem Jahr a. o. Professor, Kroatien 1941 endgültig und nahm die Einladung der Schweiz an. Ab 1942 wirkte er ununterbrochen an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich (1947 o. Professor), wo ihm alle Möglichkeiten für seine Forschungstätigkeit offenstanden.

Erleichtert wurde Prelogs Aufnahme in das Weltruf genießende Kollegium der ETH durch zahlreiche Veröffentlichungen aus seiner Prager und Zagreber Zeit und die uneigennützig Hilfe des Nobelpreisträgers Prof. *Leopold Ruzicka*, Vorstand des Organisch-Chemischen Laboratoriums der ETH. Prelog wurde sein Nachfolger (1957 bis 1965); auf seine Initiative wird dieses Amt seit 1966 abwechselnd von allen ordentlichen Professoren ausgeübt. 1959 wurde er Schweizer Bürger, und als solchem wurde ihm, gleichzeitig mit dem Australier Prof. *John Cornforth*, der Nobelpreis für Chemie 1975 «für seine Arbeiten über Stereochemie organischer Molekeln und Reaktionen» verliehen.

Die wissenschaftliche Anerkennung kam nicht von ungefähr. Bereits 1921 hatte er als 16jähriger Schüler in der «Chemiker-Zeitung» (Cöthen, 45, 736) den Aufsatz «Eine Titriervorrichtung» publiziert. Ein Verzeichnis seiner Werke, nur bis 1971, umfasst 356 Veröffentlichungen des – seit 1976 emeritierten – Laureaten. Mit dem Nobelpreis wurde ein Lebenswerk gekrönt, das durch mehrere Ehrendoktorwürden, Preise, Medaillen, Mitgliedschaften in naturwissenschaftlichen Akademien und Gesellschaften bereits weltweite Beachtung gefunden hatte. Es sind 41 Auszeichnungen, darunter die höchste der Schweiz, der «Marcel-Benoist-Preis» (1965), 20 Jahre zuvor «Werner-Medaille und -Preis» von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. 31 Gastvorlesungen im Ausland sind ein weiterer Beweis für seine bahnbrechenden Erkenntnisse auf dem Gebiet der Stereochemie. Wissensdurstige können in einer glänzenden Zusammenfassung seiner Mitarbeiter Dr. *H. Gerlach* und Dr. *W. Keller* im ETH-Bulletin Nr. 12 vom 17.12.1975 darüber nachlesen.

Auch in der Würdigung von Prelogs Werk bestätigt sich die Auffassung *Kekulé's*: «Wir alle stehen auf den Schultern der Altvorderen». Vor mehr als 100 Jahren hatten *Le Bel* und *van t'Hoff* (der erste Chemie-Nobelpreisträger, 1901) die Grundlagen zur Stereochemie gelegt, die als wesentliche Anschauung alle Gebiete der Chemie und ihrer Nachbardisziplinen, wie Pharmakologie, Molekularbiologie, Materialwissenschaft usw. durchdringt, indem sie die «tetraedrische Anordnung der vier nächsten Nachbarn von gesättigten Kohlenstoffatomen» postulierten. In den 30er Jahren, als der junge Industriechemiker Prelog (stets noch mit seiner Alma mater und seinem Doktorvater Prof. *Votocek* in Verbindung) sich mit Feinchemikalien beschäftigte, begann die Neuentdeckung der Naturstoffchemie. Die Strukturaufklärung kompliziert gebauter Stoffe (Triterpene, Steroidhormone, Alkaloide) wurde interessant und möglich. Eine neue gedankliche und methodische Weiterentwicklung war vonnöten; Prelog hat diese Renaissance der Stereochemie entscheidend mitgestaltet. Mit ihr kam er schon in seiner Doktorarbeit eng in Berührung. Wenn auch seine ersten Arbeiten – bedingt durch die Industrieanstellung – zuerst synthetischer Natur waren, wiesen sie doch starke stereochemische Komponente auf. Grosse Aufmerksamkeit in der wissenschaftlichen Welt fand, trotz des Krieges, seine 1941 veröffentlichte Synthese des Adamantans. Prelogs wenig später erfolgte Übersiedlung nach Zürich führte ihn direkt in einen Arbeitskreis der Naturstoffchemie; dadurch konnte er seine Untersuchungen auf weitere Stoffklassen ausdehnen. Parallel dazu untersuchte er die Eigenschaften der von Prof. *Ruzicka* entdeckten mittleren und grossen Ringverbindungen; ihm gelang in der Acyloinsynthese eine neue einfachere Herstellungsmethode für die schwer zugänglichen 9- und 10-gliedrigen Kohlenstoffringe. Nach der Entdeckung der «transanularen Reaktion» kam Prelog zu dem Schluss, dass die besonderen Eigenschaften der mittleren Ringverbindungen nur durch eine erweiterte stereochemische Betrachtungsweise verstanden werden könnten: Er ist Mitbegründer der «Konformationsanalyse». Sie prägte Denkweise und Sprache in der organischen Chemie und erweiterte das Verständnis der chemischen Reaktivität. Die neugewonnenen Einsichten ermöglichten ihm, «Die Ergebnisse der sog. asymmetrischen Synthesen erstmals rational zu beschreiben».

Für die Vielseitigkeit dieses Forschers sprechen die zu Anfang der 50er Jahre begonnenen Untersuchungen neuer biologisch

wirksamer Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen, zusammen mit Prof. *Gäumann* (Institut für spezielle Botanik der ETH). Prelog entdeckte eine Reihe von Stoffen, deren biologische Wirkung eng mit dem räumlichen Bau ihrer Moleküle zusammenhängt (Nonactin, Rifamycin, Boromycin). Und schliesslich befasste er sich mit den theoretischen Grundlagen der Stereochemie, arbeitete mit R.S. Cahn und C.K. Ingold das «Sequenzregelverfahren» aus und entwickelte daraus die «chemische Topographie».

Man sollte meinen, dass bei dieser überreichen Forschungstätigkeit keine Zeit für alltäglich-menschliche Anliegen bliebe. Doch der für seinen «unberechenbaren Humor» bekannte, hingebungs-volle Arbeitseiferer ist ein qualifizierter Briefmarkensammler, ein leidenschaftlicher Fotograf und noch immer ein guter Skiläufer (in seiner Jugend errang er manchen Preis in der Leichtathletik). Vladimir Prelog liebt Kammermusik, ist dem Nikotingenuss abhold, ein überzeugter Fussgänger und Nicht-Autofahrer. Der gesellige, mit beiden Beinen im Heute stehende Gelehrte ist ein Vorbild, als Forscher und Mensch.



Werner Arber

«Die Gene, die Speicher unserer Erbinformation, sind dem Zugriff der Forscher zugänglich geworden. Man versteht ihre Sprache, kann sie einzeln gewinnen und genau analysieren. Die moderne Methode der Molekularbiologie, die Genchirurgie oder die Genmanipulation, erlaubt vertiefte Einsicht in die Funktion unserer Erbanlagen und die Mechanismen der Evolution. Zudem eröffnet sie den Weg, unsere Gene als Produktionsstätten für wichtige bioaktive Substanzen zu nutzen.» Dies ist die Einführung zu einer Arbeit «Unsere Gene im Reagenzglas» von *Werner Arber*, dem letzten Schweizer Nobelpreisträger für Medizin und Physiologie, die klar und verständlich sein Forschungsgebiet umreist.

Mit der Auszeichnung dieses Mikrobiologen ist erneut bewiesen, wie schwer es beim heutigen Stand der Wissenschaft ist, in der Forschung zwischen den drei naturwissenschaftlichen Disziplinen Chemie, Physik und Medizin einen klaren Trennungsstrich zu ziehen. Anders ausgedrückt: Wir müssen erkennen, dass die zeitweilig zu beobachtende Spezialisierung auf den einen oder anderen Wissenschaftszweig nur in den «unteren» Regionen der akademischen Ausbildung durchführbar ist. Nicht ohne Berechtigung werden die Stimmen lauter, die z.B. eine zumindest minimale Grundausbildung des Arztes in Chemie und Physik empfehlen. Und gar nicht so weit ist die Zeit, die ein entsprechendes Mass auch an technologischem Wissen erfordern wird; der Einsatz operativer Hilfsgeräte wird zum Lehrprogramm gehören müssen. Auf Jahrhunderte ist zurückzuerfolgen, dass die grossen «Alten» der Wissenschaft alle – im Gegensatz zu vielen Heutigen – auf den ihrer Zeit entsprechenden Wissensgebieten umfassende Kenntnisse hatten, die die Grundlage waren für ihr schöpferisches, in die Zukunft gerichtetes Wirken, und die sie Experimente wagen liess, Theorien aufstellen und sie oft auch beweisen.

Prof. Dr. *Werner Arber*, Leiter des Biozentrums der Universität

Basel, ist einer der Repräsentanten des Universalgeistes. Am 3. Juni 1929 in aargauischen Gränichen geboren, besuchte er bis zum 16. Lebensjahr die Volksschule, ging dann nach Aarau auf die Kantonsschule und maturierte im B-Typ des Gymnasiums (1949). In nur vier Jahren erlangte er an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich in den Hauptfächern Physik und Chemie sein Diplom als Nuklear-Physiker (1953). Auf Empfehlung seines Lehrers, des Professors der Experimentalphysik *Paul Scherrer*, erhielt Arber eine Assistentenstelle für Elektronenmikroskopie und Biophysik am Biophysikalischen Laboratorium der Genfer Universität, an der er 1958 seinen Dr. rer. nat. erwarb. Er verbrachte in Genf bei Prof. *Eduard Kellenberger* knapp fünf Assistentenjahre, die ihm als jungen Mitforscher bereits einen Namen sicherten. So kam es zu einer Einladung als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Medizinische Mikrobiologie an der Universität Southern California Medical School in Los Angeles bei Prof. *Bertani* (1958/59). Daran schloss sich ein je 4–6 wöchiger Aufenthalt im Virus Laboratorium der Universität in Berkeley bei Prof. *Stent* an, im Departement of Genetic der Universität Stanford, Medizinische Fakultät, in Palo Alto bei Prof. *Lederberg* (Nobelpreis 1958, Medizin) und schliesslich im Departement of Biology, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, bei Prof. *Luria*.

1960 ist Arber wieder in Genf, jetzt als Mitarbeiter von Prof. *Kellenberger*. 1962 habilitiert er dort zum Privatdozenten, und noch im selben Jahr erhielt er seine erste wissenschaftliche Auszeichnung, den Prix *Plantamour-Prévost* der Genfer alma mater. 1963 wird er vom Laboratorium für Virusforschung der Universität Berkeley erneut für zwei Monate als Vortragender eingeladen, und er wird zum Chargé de cours für Molekulargenetik der Genfer Universität ernannt. Ausserdem ist Arber (bis 1966) Mitglied des Vortragenden Lehrerkollegiums (Genetik und Physiologie bakteriologischer Viren) am Internationalen Laboratorium für Genetik und Biophysik in Neapel; 1965 a.o. Professor für molekulare Genetik in Genf; 1970 für ein Jahr Gastprofessor der Molekularbiologie in Berkeley/Cal.; 1971 Ordinarius für molekulare Mikrobiologie der Universität Basel, gleichzeitig Forschungsgruppenleiter der Abteilung für Mikrobiologie am neu geschaffenen Biozentrum der Universität.

Dort erreicht den Gelehrten Ende 1978 die Nachricht, dass ihm der Nobelpreis für Medizin und Physiologie zuerkannt wurde. Die mit 725000 Schwedenkronen (etwa 290000 SFr.) dotierte Auszeichnung wurde ihm gemeinsam mit den Amerikanern *Dan Nathans* und *Hamilton Smith* verliehen «für ihre Entdeckung der Restriktionsenzyme und deren Anwendung auf dem Gebiet der molekularen Genetik». Das Nobel-Komitee des Karolinischen Instituts in Stockholm wollte, wie es in der Begründung heisst, die Entdeckungen auf dem Gebiet der Vererbungslehre würdigen: die Beschreibung und Erklärung der Vorgänge, mit denen die Erbmasse unsere Lebensfunktionen lenkt. «Die Bedeutung der Restriktionsenzyme liegt darin, dass sie ein Werkzeug darstellen, mit dessen Hilfe man bis ins einzelne den biochemischen Mechanismus der Erbmasse analysieren kann. Obgleich sie erst seit relativ wenigen Jahren bekannt sind, hat man mit ihrer Hilfe schon neue bahnbrechende Ergebnisse erzielt; vor allem über den Aufbau der Erbmasse bei höheren Lebewesen. Auf diesem Gebiet wird gegenwärtig auf der ganzen Welt eine intensive Forschung betrieben, die ganz und gar auf die Leistungen der drei Laureaten gegründet ist.»

Prof. Arbers Anteil daran erklärte einer seiner Mitarbeiter am Biozentrum Basel folgendermassen: «Restriktionssysteme sind an sich Abwehrsysteme, die in gewissen Bakterien vorkommen, und zwar sind das spezifische Enzyme, welche die DNS, das Vererbungsmaterial, an sehr spezifischen Stellen schneiden können. Diese Stellen haben die Länge von etwa sechs oder acht Basenpaaren, und dadurch, dass sie so spezifisch sind, können die Enzyme in verschiedenen Organismen immer dieselbe Sequenz erkennen. Dadurch erhält man Schnittstellen an denselben Orten, z.B. in einer Maus-DNS und in einer Bakterien-DNS. Wenn man diese Schnittstellen dann am selben Ende hat, kann man sie entsprechend wieder zusammensetzen und «zusammenkleben»,

weil die Enden aufeinanderpassen. Das ist dann das, was man heute auch unter Genetic Engineering versteht. Das bedeutet u.a. auch, dass man verschiedene DNS-Stücke «zusammenspleissen» kann, ein Maus-Gen oder, im Extremfall, ein menschliches Gen in einem Bakterium vervielfältigen kann. Man denkt da an nützliche Sachen, wie z.B. ein Insulin-Gen, das man gewissermassen in Bakterien anreichern könnte. Nur der Schritt zurück, die Möglichkeit, das dann wieder in den Menschen einzusetzen, ist noch in weiter Ferne.»

Prof. Arber ist der 10. naturwissenschaftliche und 21. Nobel-Preisträger der Schweiz.



Felix Bloch

Bewusst haben wir den Physik-Professor Emeritus Dr. phil. Dr. multi. h. c. *Felix Bloch*, Stanford University, Californien, ausserhalb der Chronologie als letzten der naturwissenschaftlichen Laureaten aufgeführt. Denn der gebürtige Zürcher (23.10.1905) war bereits seit 1939 amerikanischer Staatsbürger, als er, 13 Jahre später, in die Reihe der Nobelpreisträger trat. Felix Bloch ist der Sohn eines Zürcher Kaufmanns und absolvierte in seiner Geburtsstadt Schule und Studium (ETH). Er ist ein typischer «Wandergeselle» der Wissenschaft, jahrelang «auf der Walze» von einem berühmten Forscher zum anderen. Ursprünglich der Technik verschrieben, wechselte er in der ETH nach zwei Semestern zu Mathematik und Physik über. Seine ausserordentliche Begabung brachte ihm zahlreiche Stipendien ein, mit deren Hilfe er sein Wanderleben bestritt. In Zürich waren *Debye* (Nobelpreis 1936, Chemie), *Schrödinger* (Nobelpreis 1933, Physik), *Scherrer* und *Weyl* seine Lehrer (1924–1927). Nach Weggang von Prof. Schrödinger (nach Berlin) zog es ihn zu *Werner Heisenberg* (Nobelpreis 1932, Physik) nach Leipzig, bei dem er 1928 promovierte mit einer Arbeit über Quantenmechanik der Elektronen und Kristalle und der Entwicklung einer Theorie über die Leitung in Metallen. Danach kehrte er für ein Jahr als Assistent der theoretischen Physik nach Zürich zurück.

Seine Wissbegierde führte ihn zu vielen Grössen seiner Zeit. 1929–1930 nach Utrecht zu Prof. *H. A. Kramers*; zu *Niels Bohr* (Nobelpreis 1922, Physik) in Kopenhagen als Mitarbeiter; dann wieder Rückkehr nach Leipzig als Privatdozent. Hitlers Macht ergreifung zwang ihn, 1933 Deutschland zu verlassen und zunächst in Paris vorübergehend Vorlesungen am Institute *Henri Poincaré* zu halten. Ein ihm von seinem Doktorvater verschafftes Rockefeller-Stipendium ermöglichte ihm von 1933–34 das Arbeiten in Rom bei *Enrico Fermi* (Nobelpreis 1938, Physik). Als seine italienische Arbeitsstätte geschlossen wurde, folgte Bloch einer Einladung der Stanford Universität in Palo Alto/Cal. als a.o. Professor; ab 1936 war er Inhaber des Lehrstuhls für theoretische Physik.

1941 gab Bloch auf Wunsch der US-Regierung seine Lehr- und Forschungstätigkeit auf, um beim «Manhattan-District-Project» an der Herstellung der ersten Atombombe mitzuarbeiten. 1942–1944 wirkte er in Los Alamos, danach in Harvard auf dem Gebiet der Anti-Radar-Forschung.

Bis zu seiner Emeritierung war Felix Bloch in Stanford, was jedoch nichts an seinem zum Schicksal gewordenen Wanderleben von Universität zu Universität, von einer wichtigen und ehrenvollen Aufgabe zur anderen änderte. Schon als Student in Zürich lernte er die Wellenmechanik kennen und zu verwenden. Als Mitarbeiter aller überhaupt infrage kommenden berühmten Physiker unserer Zeit hat er seit 1928 fortlaufend grundlegende physikalische Entdeckungen zutage gefördert, von denen einige seinen Namen tragen. Einer der ersten Erfolge: er lieferte mit Hilfe einer einfachen Neutronenquelle den direkten Beweis für das (Bohr'sche) magnetische Moment bei freien Neutronen, und zwar durch Beobachten von Streuungen im Eisen. 1936 verfasste er eine Abhandlung darüber und sagte prophetisch die Erzeugung polarisierter Neutronenstrahlen voraus. Über 50 atomphysikalische Forschungsarbeiten sind von ihm erschienen.

1939 führte er im Berkeley-Zyklotron zusammen mit Prof. Alvarez Versuche durch, bei denen das magnetische Moment des Neutrons mit einer Genauigkeit von etwa 1% bestimmt wurde. In Los Alamos bzw. an der Stanford-Universität arbeitete auch seine Frau, die aus Deutschland emigrierte Physikerin Dr. Lore Klara Misch, seine treueste Mitarbeiterin. Durch den gemeinsamen Regierungsauftrag – Massnahmen gegen Radar – an der Harvard-Universität wurden beide mit der letzten Entwicklung der Elektronik vertraut und konnten nach dem Krieg neue Untersuchungen über die nuklearen Momente fortsetzen. Mit

den Professoren *Hansen* und *Packard* erzielte Bloch die nukleare Induktion, ein rein elektromagnetisches Verfahren zum Studium der nuklearen Momente in festen Körpern, Flüssigkeiten und Gasen. In Weiterführung dieser Arbeiten gelang es ihm aufgrund seiner früheren Entdeckungen, noch genauere Messungen am magnetischen Moment des Neutrons vorzunehmen.

Der Platz ist zu beschränkt, um alle von ihm geschaffenen Grundlagen zu besprechen. Als Felix Bloch 1952 gemeinsam mit *Edward Mills Purcell* der Physik-Nobelpreis «für ihre Entwicklung verfeinerter und vereinfachter Methoden zur Messung magnetischer Kraftfelder im Atomkern» verliehen wurde, griff das Nobel-Komitee mit dieser Begründung auf eine Bloch'sche Definition zurück.

Die Laufbahn dieses Gelehrten ist von vielen Ehrungen und Auszeichnungen gekennzeichnet; manches Spitzenamt in der Wissenschaft wurde ihm zuteil. Mitte April 1954 wählte ihn der «Europäische Rat für kernphysikalische Forschung» (CERN) in Genf auf zwei Jahre zum ersten Generaldirektor der europäischen Organisation für friedliche Nutzung der Atomenergie; ab 1958 gehörte Bloch zum Board of Governors des Weizmann-Instituts für Wissenschaften; 1965–66 war er, nach einem Jahr Vizepräsidentschaft, Präsident der American Physical Society, der er 1937 als junger aus Europa emigrierter Dozent beigetreten war. Prof. Felix Bloch ist Mitglied zahlreicher Akademien der Wissenschaften in Europa und Übersee; die Schweizerische Gesellschaft der Naturwissenschaften fehlt darunter nicht.

## Zum Wechsel in der Leitung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI)

Ende 1979 ist der langjährige Direktor der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Dr. Jean Egli, in den Ruhestand getreten. Nachdem er 1955 aus dem diplomatischen Dienst in die SGCI übergetreten war, hat er dem Sekretariat dieses Branchenverbandes beinahe 25 Jahre vorstanden. Zeit genug, um auf seine höchst erfolgreiche Tätigkeit etwas näher zurückzublicken.

### Zum Abschied von Dr. Jean Egli



Dr. Jean Egli

Eigentlich wollte der am 13. Februar 1915 in Thusis geborene Jean Egli nach der Primar-, Sekundar- und Kantonsschule ein Chemiestudium absolvieren. Diese Ausbildung hätte ihn zu seiner späteren Funktion bei der SGCI prädestiniert. Es kam jedoch nicht dazu, denn sein Lehrer nahm ihm schon während der Schuljahre die Lust dazu gründlich. Nach der Matura entschloss er sich deshalb zum Studium der Jurisprudenz in Zürich. Während seiner Studienjahre brach der Zweite Weltkrieg aus. Den Aktiviendienst absolvierte er im Gotthardgebiet, im Tessin sowie am Divisionsgericht 9 A in Zürich. Nach Beendigung des Studiums, das er mit dem Doctor iuris abschloss, war er ein knappes Jahr

als Anwalt in seinem Heimatkanton Graubünden tätig. Anfangs 1944 trat er als Untersuchungsfunktionär beim Strafuntersuchungsdienst des KIAA (Kriegs-, Industrie- und Arbeitsamt) ein, um im November des gleichen Jahres in das damalige Eidgenössische Departement überzuwechseln.

Herr Dr. Egli hatte im Verlaufe seiner Tätigkeit im EPD verschiedene Auslandposten inne, so von Ende 1949 bis September 1952 in Belgrad und nachher in Ankara bis Ende 1954.

Sein Eintritt in die SGCI erfolgte am 2. Mai 1955. Die elfjährige Erfahrung im diplomatischen Dienst sollte sich im Laufe seiner Tätigkeit von unschätzbarem Wert erweisen.

Sowohl von seinem Werdegang her «belastet» als auch seinem Naturell entsprechend hat sich Herr Dr. Egli – gemeinsam mit seinem anfangs 1977 verstorbenen Kollegen Dr. E. Ganzoni – von Anfang an für die Zusammenarbeit der chemischen und pharmazeutischen Industrie auf internationaler Ebene eingesetzt. Er war ganz besonders an der Gründung des «alten» CEFIC mitbeteiligt, dem er auch während einiger Jahre auf Direktorebene vorgestanden hat. Seit 1972 befindet sich der Sitz des CEFIC (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique) nach seiner Neugründung und Erweiterung in Brüssel. Herr Dr. Egli war auch von 1959 bis 1978 Direktor der PIA (Pharmaceutical Industries' Associations in the EFTA), die seit 1978 in der EFPIA (European Federation of Pharmaceutical Industries' Associations) mit Sitz in Brüssel ihre Nachfolgeorganisation gefunden hat. Zudem stand er von 1968 bis Ende 1978 als Geschäftsführender Vizepräsident der IFPMA (International Federation of Pharmaceutical Manufacturers' Associations) vor, die ihren Sitz in Zürich hat. Schliesslich leitete er von 1975 bis 1979 auch das Sekretariat des ICIFI (International Council of Infant Food Industries) mit Sitz in Zürich. Ein weiterer äusserst wichtiger Schwerpunkt seiner Tätigkeit war die Leitung des Sekretariats der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI).

Während seiner SGCI-Tätigkeit hat Herr Dr. Egli einer grossen Anzahl von schweizerischen Gremien sein Wissen und Können zur Verfügung gestellt. Besonders kennzeichnend für das Wirken

von Dr. Egli war es, dass er schon sehr früh die Wünschbarkeit und die Notwendigkeit einer internationalen Zusammenarbeit erkannte. So hat er sich in allen seinen nationalen und internationalen Funktionen mit grossem Engagement eingesetzt und für eine internationale Zusammenarbeit und eine gemeinsame Bewältigung der anstehenden Probleme und Fragen gewirkt. Denn er ist selbst tiefst davon überzeugt, dass in einer näher zusammenrückenden Welt, in der zunehmend supranationale Organe und internationale gouvernementale Organisationen den Ton angeben, ein gemeinsames Handeln der chemischen Industrien nötig geworden ist. Mit viel Effizienz hat er seine vielfältigen Aufgaben wahrgenommen und unablässig auf das Ziel der internationalen Zusammenarbeit hingearbeitet.

Der Präsident, der Vorstand, die Geschäftsleitung und die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) wünschen Herrn Dr. Egli alles Gute für den neuen Lebensabschnitt.

### Der neue Direktor der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI)



Dr. R. Ulrich

Schon an seiner Juni-Sitzung 1979 hat der Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) Herrn Dr. R. Ulrich zum Nachfolger von Herrn Dr. J. Egli bestimmt und ihn zum Direktor mit Amtsantritt am 1. Januar 1980 bestimmt.

Dr. Ulrich wurde am 27. Januar 1939 in Bern geboren und durchlief die Primarschule und Kantonsschule in Solothurn. Von 1958 bis 1965 absolvierte er ein Jurisprudenzstudium an den Universitäten Zürich und Lausanne und schloss 1965 mit dem Doktor-examen ab. Nach einem Rechtspraktikum in Solothurn und einer Tätigkeit als Gerichtsschreiber am Obergericht in Solothurn, trat er auf den 1. Januar 1969 in die Dienste der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) ein, im Besitze des solothurnischen Fürsprech- und Notariatspatentes, das er 1967 erlangt hatte.

Seine Karriere bei der SGCI ist mit folgenden markanten Daten versehen: Ernennung zum Prokuristen (1.1.1970), Vizedirektor (1.1.1971), Stellvertretender Direktor (1.1.1978) und schliesslich Direktor seit 1. Januar 1980.

*Yves Sohrmann*

### Unnilquadium, Unq. 104: Beginn einer neuen Epoche in der Benennung von Elementen

Mit der Benennung eines neuen, künstlich hergestellten Elementes – Nummer 104 im Periodensystem – beginnt eine neue Epoche in der Geschichte der Chemie: Neue Elemente werden erstmals

nach einem genau festgelegten System benannt werden. Damit wird auch einer heftigen Auseinandersetzung, die mehr als 10 Jahre lang dauerte, ein Ende gesetzt. Dies ist zwar ein positiver Zukunftsaspekt, nur kommt dieses neue Namensgebungssystem ungefähr 100 Jahre zu spät, um für den Durchschnittschemiker noch von grosser Bedeutung zu sein.

In den letzten Jahrzehnten ermöglichte der Bau von grossen Teilchenbeschleunigern die Herstellung von bisher unbekanntem, künstlichen Elementen. Meistens werden neue Elemente nur in sehr kleinen Mengen produziert. Sie sind radioaktiv und zerfallen innerhalb kurzer Zeit in die stabileren Nuklide. Nur wenige von ihnen haben je in der Praxis Verwendung gefunden. Das Element Californium-252 stellt hier eine interessante Ausnahme dar; es wird als Neutronenquelle zur Messung von Spurenelementen bei der Analyse mittels Neutronenaktivierung verwendet. Elemente, deren Atomgewicht über 100 liegt, sind in der Regel ziemlich unbeständig. Bisher wies das Element Lawrencium (Ordnungszahl 103) die höchste Atommasse auf; es wird durch Beschuss von Californium-249 mit Bor-Kernen hergestellt.

Heute existieren nur zwei Teilchenbeschleuniger, die gross genug sind, um neue Elemente herzustellen: einer davon steht in den USA, der andere in der Sowjetunion. Verschiedene Nuklearchemiker in diesen beiden Ländern behaupten, zuerst das neue Element mit der Ordnungszahl 104 entdeckt zu haben. Von beiden Seiten wurde dann ein Name für das neue Element vorgeschlagen.

Wie soll nun ein Element benannt werden, dessen radioaktiver Zerfall sehr schnell vor sich geht, das nur von zwei Teilchenbeschleunigern in der Welt hergestellt werden kann und dessen Existenz nicht einmal mit Sicherheit bewiesen werden konnte? Die IUPAC-Kommission (International Union of Pure and Applied Chemistry), die sich mit der Nomenklatur der anorganischen Chemie befasst, nahm sich dieses Problems an; eine Lösung konnte jedoch erst einige Jahre später gefunden werden. Da keine der beiden Gruppen beweisen konnte, dass sie das neue Element zuerst hergestellt hatte, nahm die Kommission keine der vorgeschlagenen Bezeichnungen an. Stattdessen führte sie eine systematische Methode zur Namensgebung für neuentdeckte Elemente ein. Die Nomenklatur soll direkt aus den Zahlen der Atommasse abgeleitet werden (für Unnilquadium: Un = 1, nil = 0, quad = 4) und mit «ium» enden. Dieses System kann bis zum hypothetischen Element mit der Ordnungszahl 999 ausgedehnt werden (Ennennennium, Eee 999).

Es ist denkbar, dass in Zukunft noch einige neue Elemente von aussergewöhnlicher Stabilität entdeckt werden, aber höchstwahrscheinlich werden Elemente mit Ordnungszahlen über 104 nur wenige Augenblicke existieren und somit eine Rarität für einige wenige Nuklearphysiker darstellen.

*Prof. J. Chatt*, Vorsitzender der IUPAC-Kommission für anorganische Nomenklatur, hebt hervor, dass neue organische Verbindungen und anorganische Komplexe auch nach einem methodischen System benannt werden; weshalb sollte man also nicht dasselbe mit neuen Elementen tun? Er betont auch, dass nicht alle Elemente nach ihrem ursprünglichen Entdecker bezeichnet werden. Prof. Chatt war vor einigen Jahren dafür eingetreten, dass das Element 100 «Centurium» genannt werden solle, wobei spätere Elemente ebenfalls nach einem festen System hätten bezeichnet werden können. Es sollte aber anders kommen. Noch bevor das neue Namensgebungssystem fertig ausgearbeitet worden war, wurden die Elemente Mendelevium (Mv 101), Nobelium (No 102) und Lawrencium (Lw 103) entdeckt (Quelle: IUPAC Information Bulletin, 1979, No 1). IC

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

Bloch Peter, Dr. phil. II, Chemiker, Frobenstrasse 10, 4053 Basel  
 Frei René, Dr. phil. II, Chemiker, Im Hirshalm 49, 4125 Riehen  
 Heintzelmann Willy, Dr., St. Martinsstrasse 39, 6430 Schwyz  
 Mager Herbert, Dr.-Ing., Beaumont 5, 1700 Fribourg

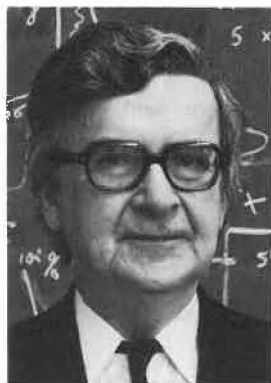
Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

## Chronik

### Fruchtbare Hypothesen.

#### Marcel Benoist-Preisträger Niels K. Jerne \*

Wie schon im Novemberheft der CHIMIA [33 (1979) 433] zu lesen war, wurde der Marcel-Benoist-Preis des vergangenen Jahres Prof. *Niels K. Jerne*, Direktor des Basler Immunologie-Institutes, verliehen.



Prof. Dr. N. K. Jerne

Normalerweise arbeitet der naturwissenschaftliche Forscher innerhalb eines Bezugssystems akzeptierter Vorstellungen, die es ihm erlauben, Probleme mit vernünftiger Lösungswahrscheinlichkeit anzugehen. Insofern gleicht die Arbeit des Forschers einem Patience-Legen, von dem man zum vornherein weiss, dass das Spiel im Prinzip «aufgehen» kann, oder dem Lösen von Rechenaufgaben auf der Elementarschulstufe, wo man einen Fehler wittert, sobald kein rundes Ergebnis herauskommt. Das ist durchaus nicht als Kritik an der Alltagsarbeit des Forschers gemeint. Im Gegenteil, gerade die Fähigkeit der Naturwissenschaftler, ein Weltbild anzubieten, innerhalb dessen Fragen nicht endlos zerredet, sondern eindeutig beantwortet werden können, macht ihre Stärke, zugleich natürlich auch ihre Begrenzung aus.

Nun ist das naturwissenschaftliche Weltbild nicht ein für allemal vorgegeben, sondern es ändert sich mit der Zeit. Diese Aenderung erfolgt einerseits unmerklich und kontinuierlich, andererseits aber auch sprunghaft im Verlauf eigentlicher Krisen. Darin verhalten sich die Naturwissenschaften wie Krabben, die sich häuten müssen, um wachsen zu können. Am Ursprung solcher Häutungs-

krisen, bei denen nicht einfach zum bestehenden Wissensgebäude ein weiteres Steinchen hinzugefügt wird, sondern wo die Spielregeln verändert werden, wo eine neue Art von Patience vorge schlagen wird, findet man oft die Tat eines Einzelnen. Solche Forscher sind selten. Sie gehören einem andern Typus an als jene, die sich als brillante Patience-Leger bewähren. Sie haben die Fähigkeit, aus der Welt der vertrauten Vorstellungen auszu brechen und gewissermassen am Koordinatensystem zu rütteln, an dem sich die andern orientieren. Ein neuer Gedanke, einmal ausgesprochen, nimmt sehr bald Züge des Alltäglichen und Selbstverständlichen an. Darum ist es so leicht, die wirklich bahnbrechenden Leistungen zu übersehen. Die Erfolge der grossen Patience-Leger dagegen sind sofort erkennbar und werden entsprechend gefeiert.

Nehmen wir die Situation der Immunologie in den frühen fünfziger Jahren. Diese Wissenschaft hatte bereits ein halbes Jahrhundert erfolgreicher Anwendungen hinter sich. Ein wichtiger Tatbestand der Immunologie, mit dem sich jede Theorie auseinandersetzen muss, ist die *Spezifität*: Mit Hilfe von Immunreaktionen lassen sich viele tausend verschiedene Substanzen auf das feinste unterscheiden. Die damals gültige Theorie sah vor, dass die Immunantwort dem Antigen anmodelliert wird, derart, dass der Antikörper zum Antigen genau passt. Obschon keine experimentellen Daten vorlagen, die Zweifel an dieser Theorie aufgedrängt hätten, und obschon sie noch auf Jahre hinaus ein befriedigendes Spielfeld für die Lösung zahlreicher praktischer Probleme abgesteckt hätte, schlug Niels Jerne eine andere Hypothese vor: Nach ihr sollte das Antigen nicht als Instruktor der Antikörperbildung dienen, sondern unter zahlreichen vorbestehenden Antikörpern den passenden *auswählen*. Damit wurde die Immunologie gewissermassen aus einer Lamarckschen in eine Darwinsche Phase hinübergeführt. Diese «selektive» Theorie Jerne hat in der Folge, hauptsächlich in der Form und mit den Ergänzungen, die ihr von *F. M. Burnet* gegeben wurden, die besten Immunologen weltweit angeregt und zum Legen völlig neuer Patienzen verführt.

Während also zahllose Forscher innerhalb der neuen Spielregeln ein dankbares Tätigkeitsfeld fanden, war Jerne schon einen Schritt weiter gegangen. Damit das Antigen überhaupt auswählen kann, muss ihm ein *genügend breit gefächertes Angebot an Antikörpern* vorgelegt werden. Wie eine solche Mannigfaltigkeit im Verlauf der Individualentwicklung aus einer verhältnismässig kleinen Zahl genetisch vorprogrammierter Strukturen entstehen kann, dafür hat Jerne eine höchst geistreiche Hypothese formuliert, die wiederum zum nachprüfenden Experiment, sei es zu ihrer Widerlegung oder zu ihrer Bestätigung, geführt hat. Während die Akten darüber noch keineswegs geschlossen sind, hat Jerne einen dritten Gedanken von grosser Tragweite formuliert: *Antikörper sind in Wirklichkeit auch Antigene*. Zu jedem Antikörper, sagt Jerne, muss ein anderer Antikörper existieren, der das Antigen des ersten ist. Also besteht das Immunsystem aus einem Netzwerk miteinander verkoppelter Strukturen, vielleicht nicht unähnlich dem Nervensystem. Die Gleichgewichte in einem solchen Netzwerk, wo zahlreiche Elemente von zahlreichen andern abhängen, sind natürlich ungleich viel besser gesichert und ungleich viel schwieriger zu durchschauen, als die gegenseitige Beeinflussung von Antigen und Antikörper allein vermuten lassen würde.

Niels Jerne hat im Verlauf eines Vierteljahrhunderts dreimal Beiträge zur Theorie der Immunität geliefert, die jedesmal das ganze Gebiet in ein neues Licht getaucht haben. Dabei haben ihn nicht unüberwindliche Schwierigkeiten der jeweils akzeptierten Theorien zu neuen Denkansätzen gezwungen – tatsächlich kam er diesen Schwierigkeiten zuvor. Vermutlich waren es eher

\* Dieser Text erschien erstmals in «Neue Zürcher Zeitung» vom 19. Dezember 1979

ästhetische Gründe, ein Gefühl für die dem biologischen Geschehen inhärente Eleganz der Mittel, die für ihn wegleitend waren. Wirklich neue Ideen sind im wissenschaftlichen Bereich ausserordentlich dünn gesät. Ausser den drei erwähnten Ideen Jernes wird man in der ganzen Immunologie noch vielleicht vier oder fünf von vergleichbarem Rang nennen können; davon leben heute mehr als 10000 Immunologen.

Ich habe bisher nur von den Beiträgen Jernes zur Theorie gesprochen. Er hat aber auch wichtige *Laboratoriumsmethoden* entwickelt, ohne die man sich die Immunologie heute kaum mehr vorstellen kann. Schliesslich hat er als Direktor eines selbständigen, in grosszügiger Weise von der Firma *Hoffmann-La Roche* finanzierten Instituts viele in- und ausländische Mitarbeiter inspiriert. Für ein Land wie die Schweiz, immer wieder von wissenschaftlichem Provinzialismus bedroht, ist das Bestehen eines solchen Spitzeninstituts, das nur nach internationalen Massstäben gemessen werden kann, ein grosser Glücksfall. Die Ehrung seines Direktors ehrt zugleich alle jene, die zum Gelingen des Werks beigetragen haben. *J. Lindenmann*

## Ehrungen – Ernennungen

### Cloëtta-Preis 1979

Die Stiftung Professor Dr. *Max Cloëtta* hat für 1979 zwei Preise in der Höhe von je Fr. 15000.– ausgerichtet. Preisträger sind Prof. Dr. *Theodor Koller* (45), Professor für Zellbiologie an der ETH Zürich und Prof. Dr. *Jean-Pierre Kraehenbuehl* (40), Biochemisches Institut der Universität Lausanne. Prof. Koller wurde für seine grundlegenden Arbeiten über die strukturelle Organisation des genetischen Apparates höherer Organismen geehrt, Prof. Kraehenbuehl für seine Verdienste auf dem Gebiete der hormonalen Regulation der Entwicklung der weiblichen Brust und der Milchsekretion.

Die Cloëtta-Stiftung wurde von Dr. Antoine Cloëtta zu Ehren seines Vaters, Prof. Dr. Max Cloëtta (1868–1940), errichtet. Sie bezweckt die Förderung der medizinischen Forschung sowie der damit verbundenen naturwissenschaftlichen Hilfsdisziplinen in der Schweiz und im Ausland. Max Cloëtta war Professor für Pharmakologie an der Universität Zürich. Er hat zahlreiche in der Medizin praktisch verwertbare Entdeckungen gemacht. Der Max Cloëtta-Preis wurde erstmals 1974 ausgerichtet.

### Ruzicka-Preis 1979

Der Schweizerische Schulrat hat Herrn PD Dr. *Urs-Peter Fringeli* (41), Privatdozent am Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich, den Ruzicka-Preis für Chemie des Jahres 1979 im Betrage von Fr. 4000.– mit der silbernen Ruzicka-Medaille verliehen. PD Dr. Fringeli erhielt den Preis in Würdigung seiner Arbeiten über Infrarot-Spektroskopie von Membranen und Membranmodellen. Insbesondere befasste er sich mit Methoden zur Aufklärung des molekularen Mechanismus der Entstehung von kurzen Spannungspulsen (sogenannten Aktionspotentialen) in Nerven- und Muskelmembranen.

## Korrigenda

In CHIMIA 33 (1979) 472, Ausgabe 12/79 hätte es unter der Rubrik Ehrungen, Ernennungen richtig heissen sollen:

*Université de Fribourg*: Dr. *Henri Ramuz* wurde zum Titularprofessor für organische Chemie ernannt.

## Veranstaltungen

### Inland

*Berner Chemische Gesellschaft*. 27. Februar 1980: Prof. Dr. *K.L. Kompa* (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Garching),

Chemie mit Lasern. (Um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

*Chemische Gesellschaft Fribourg*. 4. März 1980: Dr. *D. Bellus* (Ciba-Geigy AG, Basel), Synthesen von biologisch aktiven kleinen Ringen via 2+2-Cycloaddition von Heteroketenen. (Um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Freiburg, Pérolles.)

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich*. 21. Februar 1980: *E. Blum* (dipl. El.-Ing. ETHZ), Interaktive Behandlung von Landsat-Bildern. (Um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26.)

## Schweizerische Vereinigung für Atomenergie (SVA)

Informationstagung:

Stand und Aussichten der Kernenergie in Westeuropa  
3./4. Mai 1980, Hotel International, Zürich-Oerlikon

Die Informationstagung soll allen interessierten Kreisen die Möglichkeit geben, sich aus erster Hand über den Stand der Kernenergie in den verschiedenen Staaten informieren zu lassen. Führende Kenner der nuclearen Szene werden sich mit den spezifischen und aktuellen Problemen in den einzelnen Ländern befassen. Die Vorträge werden auf deutsch oder französisch gehalten, mit Simultanübersetzung in andere Sprachen. Es stehen 13 Vorträge und 2 Panel-Diskussionen auf dem Programm.

Interessenten erhalten weitere Auskünfte (Detailprogramm mit Anmeldeformular) durch:

*Sekretariat der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie (SVA)*, Postfach 2613, CH-3001 Bern, Tel. 031 225882

## Ausland

### Prozeß- und Mikrorechner in der Verfahrenstechnik

Wirkungsweise – Planung – Anwendungen

Ein Lehrgang für Planungs- und Betriebsingenieure, in deren Bereich künftig Prozessrechner eingesetzt werden.

Einführung – Fallstudie: Problem – Kennzeichen der Prozessrechner-technik – Aufbau und Arbeitsweise eines Prozessrechnersystems – Fallstudie: Konfiguration der Zentrale und DP-Peripherie – Mikrorechner: Aufbau und Anwendungsgebiete – Prozessanschlüsse und Verkabelungen – Prozessperipherie – Fallstudie: Sensor-Peripherie – Mikrorechner – Programmierung – Fallstudie – Prozessdaten – Prozesssteuerung in der chemischen Industrie – Fallstudie: Datenmengen, Verkehr im System – Modell-Übersicht und Anwendung – Fallstudie: Optimier-Programme – Dialog mit dem Rechner – Fallstudie: Bediener-Konsole – Qualitätsdatenerfassung und Qualitätssicherung – Projektauswahl und -bewertung – Planung eines Prozessrechnerprojektes.

Nächster Termin: 25.–28. Februar 1980 in Düsseldorf

Auskunft, Anmeldung und Programme:

*Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Graf-Recke-Strasse 84, Postfach 1139, 4000 Düsseldorf 1, Telefondurchwahl 0211/6214 214, Fernschreiber 08 586 525 vdi*

### 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry

Berlin, Technische Universität, 17–21 March 1980

The Conference is sponsored by DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V., Frankfurt (Main), by the American Institute of Chemical Engineers, New York, and by the European Federation of Chemical Engineers (225th Event). The event is organized by DECHEMA.

The following subjects will be dealt with:

Phase Equilibria

Electrolyte and Non-electrolyte Solutions

Thermodynamics of Polymers  
 Transport and Interfacial Properties  
 Experimental Techniques  
 Data Compilations and Data Banks  
 Data Error and Reliability  
 Data in Process Simulation  
 Data Needs for Special Industrial Developments

All plenary and discussion papers are on invitation. The Conference language will be English.

Persons working on the above subjects and wishing to present a poster paper during the Conference are invited to inform DECHEMA at their earliest convenience by submitting the title of the paper and an abstract of about 300 words.

The detailed program containing the list of authors and subjects of papers, exact time-table, works visits, social program and ladies' program as well as the registration form are available from

DECHEMA, Attn.: Mrs. Schubel/Mrs. Brandt, P.O.Box 970146, D-6000 Frankfurt 97, Phone: (0611) 7564235, Telex: 412490 dchma d, Cable: Dechema Frankfurtmain.

### Analytica 80

7. Internationale Fachausstellung für Biochemische und Instrumentelle Analyse mit Europäischer Tagung Biochemische Analytik

München, 29. April bis 2. Mai 1980

Die Internationale Fachausstellung für biochemische und instrumentelle Analyse – Analytica – führt seit über zehn Jahren Wissenschaftler, geräte- und reagenzienherstellende Industrie sowie Anwender aus aller Welt in München zusammen. Sie hat sich in dieser Zeit als grösste und bedeutendste europäische Veranstaltung dieses Fachgebietes etabliert.

Die Symbiose von Kongress, Praktika und Ausstellung war und ist der Grundstein für den hohen Informationswert dieser Veranstaltung. Dieses Konzept ermöglicht allen Beteiligten in kürzester Zeit und in konzentrierter Form einen umfassenden Überblick über den Stand der Wissenschaft und Technik. Die Analytica 80 wird in Kongress, Praktika und Ausstellung die Tradition fortsetzen, ein Informationssystem von hoher Effizienz zu sein.

*Veranstalter und Auskünfte:*

Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, Messengelände, Postfach 121009, D-8000 München 12, Telefon (089) 5107-1, Telex 5212086 ameg d

### Planung und Organisation von Abfallbeseitigungsanlagen

Düsseldorf, 28. bis 30. April 1980

*Fachliche Leitung:*

Dipl.-Geogr. W.J. Dewey, Essen, und Referenten

*Zielgruppe:*

Dieses Seminar bietet praxiserprobte Lösungsmöglichkeiten an, wobei zu Schwerpunktthemen Trainings in kleinen Gruppen vorgesehen sind. Angesprochen werden Mitarbeiter aus kommunalen und staatlichen Fachverwaltungen, Betriebsbeauftragte und Betreiber von öffentlichen und privaten Abfallbeseitigungsanlagen.

*Inhalt:*

Einleitung – Raumanalyse/Abfallarten und -mengenmittlung (Anwendung von Operations-Research-Methoden) – Gruppenarbeit – Gesamtdiskussion – Technisch-wirtschaftliche Vergleiche von Abfallbehandlungsanlagen am Beispiel einer MVA – Gruppenarbeit – Gesamtdiskussion – Standortbestimmung für Beseitigungsanlagen – Gruppenarbeit – Gesamtdiskussion – Anlagenplanung und Genehmigungsverfahren unter Anwendung der Netzplantechnik – Gruppenarbeit – Gesamtdiskussion – Erhöhung der Betriebsbereitschaft durch Einsatz eines Betriebs-

datenerfassungs- und -auswertungssystem – Gruppenarbeit – Gesamtdiskussion – Aufbau und Funktion eines Betriebskostenabrechnungssystem – Gruppenarbeit – Gesamtdiskussion – Kontrolle und Überwachung insbesondere bei Sonderabfalldeponien – Gruppenarbeit – Gesamtdiskussion – Abfallwirtschaftsdatenbank (AWIDAT) – ein nationales abfallwirtschaftliches Informationssystem – Gruppenarbeit – Gesamtdiskussion/Ausklang/Kritik.

Auskunft, Anmeldung und Programme:

Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Graf-Recke-Str. 84, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1, Tel.: 0211/6214214, 6214540, Telex 08586525 vdi.

### Praxis der technischen Kristallisation – Grundlagen

An Beschäftigte der Industrie, aber auch an jüngere Wissenschaftler, die sich in das Gebiet der Technischen Kristallisation einarbeiten wollen, wendet sich das Seminar «Praxis der technischen Kristallisation – Grundlagen», das vom VDI-Bildungswerk des Vereins Deutscher Ingenieure vom 18. bis 20. März 1980 in Duisburg veranstaltet wird und sowohl die physikalisch-chemischen und verfahrenstechnischen Grundlagen wie auch die Verfahren und Apparaturen vorstellt.

Lehrgangsträger ist die VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen.

### Planung und Bau verfahrenstechnischer Anlagen Projektmanagement und Detailplanungsfunktionen

An Ingenieure, Chemiker, Chemie-Ingenieure und an Kaufleute, die verantwortlich bei der Projektleitung oder bei der Lösung von Teilaufgaben mitwirken, wendet sich vom 19. bis 22. März in Frankfurt ein Seminar des VDI-Bildungswerks des Vereins Deutscher Ingenieure über «Planung und Bau verfahrenstechnischer Anlagen – Projektmanagement und Detailplanungsfunktionen».

Lehrgangsträger ist die VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen.

Durch die Vermittlung von Wissen über Organisation und Leitung eines solchen Projektes des Anlagenbaus sollen zum einen Grundlagen für das Know-how eines effektiven Projektmanagements gelegt werden, und zum anderen soll den vielen an einer solchen Aufgabe Mitwirkenden unabhängig von fachlicher Herkunft und firmenspezifischer Interessenlage der eigene Standort im Zusammenhang des Gesamtprojekts aufgezeigt werden.

### Messplanung-Auswertung für Emissions- und Immissionsmessungen (Grundlagen)

An Umweltschutzbeauftragte in Wirtschaft und Verwalter sowie an Ingenieure und Techniker, die Schadstoffe der Luft und andere umweltbelastende Einflüsse messen sowie Messungen methodisch planen, systematisch durchführen und gutachterlich auswerten sollen, wendet sich das Seminar «Messplanungs-Auswertung für Emissions- und Immissionsmessungen (Grundlagen)», das vom VDI-Bildungswerk des Vereins Deutscher Ingenieure am 28. und 29. Februar 1980 in Frankfurt veranstaltet wird.

Mit dieser Fortbildungsveranstaltung sollen die Teilnehmer in Sprache und Logik der Informationsgewinnung durch Messungen eingewiesen werden sowie durch konsequente Messplanung ein Optimum zwischen der notwendig zu gewinnenden Information und dem wirtschaftlichen Messaufwand erzielt werden.

Lehrgangsträger ist die VDI-Kommission Reinhaltung der Luft.

Informationen zu den vorangegangenen Veranstaltungen des VDI-Bildungswerkes vermittelt:

VDI-Bildungswerk, Graf-Recke-Strasse 84, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf

## Buchbesprechungen

### NMR-Basic Principles and Progress

Vol. 16:  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of Transition Metal Phosphine Complexes. By P. S. Pregosin and R. W. Kunz. 1979. 26 figs., 37 tables, IX + 156 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York. Cloth DM 72,-.

Kernresonanz ist in den letzten Jahren zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel des anorganischen Chemikers geworden. Besonders günstig ist die Situation beim Vorliegen von Spin- $\frac{1}{2}$  Kernen. Übergangsmetall-Phosphin-Komplexe haben in dieser Beziehung ideale Voraussetzungen, da sowohl Phosphor-31 wie auch Kohlenstoff-13 Resonanz benutzt werden können.

Pregosin und Kunz haben einen erstaunlich grossen Satz an informativen Daten über Phosphin-Komplexe in Form von Tabellen zusammengestellt und die zur Interpretation erforderlichen Grundlagen beigelegt. Der Band enthält sowohl für den anorganischen Chemiker wie auch für den Kernresonanz-Spektroskopiker interessante Information, die sonst mühsam aus der Originalliteratur zusammengesucht werden müsste. R. R. Ernst

### Compendium of Phase-Transfer Reactions and Related Synthetic Methods

Edited by Walter E. Keller. 1979. Copyright: Fluka AG, CH-9470 Buchs, Switzerland. 169 pages; Paperback SFr. 18.-, to be ordered from Fluka AG.

Die bekannte Schweizer Chemikalienfirma Fluka AG hat hier ein nützliches kleines Buch herausgebracht, das der Bearbeiter Walter E. Keller mit dem Untertitel versehen hat: "Comprehensive Register of Syntheses by Phase-Transfer Catalysis, Ion-Pair Extraction and by Reactions of Quaternary Ammonium Salts in a Homogeneous Phase of Non-aqueous Solvents". Nach einem Vorwort von Prof. M. Makoszu, Warsau, und einer kurzen Einführung in die Phase-Transfer-Reaktionstechnik von Prof. G. Simchen, Stuttgart, findet man eine als lückenlos angestrebte tabellarische Übersicht über die bisher bekannt gewordenen Beispiele dieser Technik. Die Literatur ist bis ins Jahr 1979 hinein berücksichtigt (691 Zitate, ohne Übersichtsartikel und Monographien). Die Kolonnen der tabellarischen Darstellung sind: Reaction (mit Formelgleichungen) - Catalyst/Base - Solvent - Yield - Lit. ref. Hs. Nitschmann

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Auflage. Band 52: Borverbindungen, Teil 18: Bor-Wasserstoff-Verbindungen. XVIII, 238 Seiten + 40 Fig. Redakteure: K. Niedenzu et al., Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1978. Gebunden DM 591,-.

Der vorliegende Band setzt die in Band 14 begonnene Übersicht über Bor-Wasserstoffverbindungen fort. Das erste Kapitel befasst sich mit dem (bisher nicht rein hergestellten)  $\text{BH}_3$ , das u. a. als Testobjekt für quantenchemische Rechnungen Interesse gefunden hat. Von praktischem Interesse sind die  $\text{BH}_3$ -Äther Addukte, die in  $\text{B}_2\text{H}_6$ -Äther-Mischungen auftreten, und deren Bedeutung für die organische Synthese vorab durch die Arbeiten von H. C. Brown bekannt geworden ist. Den Schwingungsspektren der Addukte von  $\text{BH}_3$  mit Lewis Basen ist ein eigenes Kapitel reserviert. Das umfangreichste Kapitel befasst sich mit Diboran (6), während kürzere Kapitel Triboran- und Tetraboranspezies behandeln. Der Band schliesst mit einem Kapitel über die Bindungsverhältnisse in CO-Boran. Die Literatur ist bis 1976 kritisch ausgewertet.

Den deutschsprachigen Leser wird der Umstand, dass der vorzüglich abgefasste Band in bunter Folge deutsche und englische Beiträge enthält, nicht sonderlich stören. Angesichts der weltweiten Verbreitung des Werkes wird man sich bei Gmelin zu überlegen haben, ob es nicht angezeigt ist, künftige Bände konsequent einsprachig d. h. englisch abzufassen. P. Schindler

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage und Ergänzungswerk. Index, Formula Index, Volume 10, Ga - I. Redakteur: Rudolf Warncke. 1979, XV + 302 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 681,-.

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage.

Teil A: Metallurgie des Eisens. Band 6a: Textteil. XXVI + 232 Seiten. Band 6b: Figurenteil. X + 158 Seiten. Redakteure: H. Trenkler et al., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1978. Preis: Gebunden DM 793,- (für beide Bände zusammen). Nachdem in Band 5 die thermodynamischen Grundlagen der Stahlerzeugung behandelt wurden, befasst sich der vorliegende Band 6 (wiederum in einen Text- und einen Figurenband aufgeteilt) mit kinetischen Aspekten. Die einzelnen Kapitel sind indessen breit angelegt und beschränken sich keineswegs auf die Stahlproduktion. So trägt zwar das erste Kapitel den bescheidenen Titel «Kinetische Grundlagen der Stahlerzeugung», doch enthält dieser gewichtige Beitrag eine moderne allgemeine Theorie der Prozesskinetik, die auf verschiedenste Systeme (so z. B. auf natürliche Gewässer) angewendet werden kann. Auch die folgenden Teile (Entstehen und Verhalten von nichtmetallischen Phasen im Eisenbad, Grundlagen der Erstarrung von Stahlschmelzen) enthalten Informationen (z. B. über Keimbildung und Keimwachstum), die einen breiten Leserkreis interessieren dürften. Der Band ist wiederum didaktisch hervorragend abgefasst. P. Schindler

### Lacke und Lösemittel. Eigenschaften - Herstellung - Anwendung

Von U. Biethan et al 1979. XII, 180 Seiten, 19 Abb. und 22 Tab. Verlag Chemie Weinheim/New York. Gebunden DM 47,-.

Nach einem kurzen historischen Rückblick werden in dem handbuchartig abgefassten Werk zunächst die Zusammensetzungen und der Aufbau der Lackfarben sowie das Grundsätzliche der Filmbildung dargestellt. Im ersten Hauptkapitel werden, ohne zu sehr auf die Theorie und das wissenschaftliche Beiwerk einzugehen, verschiedene Lackarten wie Öl-, Acrylharz-, Alkydharz-, Polyesterharz-, Epoxidharz- usw. -Lacke kurz vorgestellt, und auch die diversen Verarbeitungsformen wie lösungsmittelhaltige, lösungsmittelfreie, wasserverdünnbare und Pulver-Lacke sind in einem weiteren Kapitel erwähnt (etwa 18 Seiten). Die wässrigen und nicht-wässrigen Dispersionen fehlen ebenfalls nicht. Kurz wird sodann auf Pigmente (5 Seiten), Füllstoffe (3 Seiten), die Lackherstellung (7 Seiten) und die Verarbeitungstechniken (10 Seiten) sowie auf Prüfung, Analyse und Toxikologie wie auch auf Sicherheitsvorschriften und Verordnungen hingewiesen. Dazwischen wird die Lackanwendung mit Bezug auf die zu erzielende Wirkung besprochen.

Im zweiten Abschnitt wird auf die Lösemittel mit ihren physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften eingegangen; eine Tabelle fasst die wichtigsten Daten übersichtlich zusammen.

Mit gegen 500 Literaturstellen für den Lack- und gegen 90 für den Lösemittelteil ist die Uebersicht sehr gut dokumentiert. Das zweisprachige Inhaltsverzeichnis und die Kapitel sind so gestaltet, dass sie für Entwicklungen und Applikationen in diesem Gebiet als eine breite Informationsbasis wertvolle Dienste leisten werden.

Das Werk kann sowohl allen denjenigen, die nur einen Überblick wünschen oder bestimmte Angaben suchen, als auch jenen, die sich in die Lack- und Anwendungstechniken einarbeiten wollen, wärmstens empfohlen werden. H. Batzer

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Erfolgreiche Partnerschaft

Am 6. und 7. November 1979 führte die Schleifer-Technik AG zusammen mit dem deutschen Lieferwerk, der Schott-Geräte GmbH, erstmals eine Fachschau in der Schweiz durch. Dabei war nicht zu übersehen, dass diese langjährige Zusammenarbeit beider Firmengruppen zur erfolgreichen Entwicklung beigetragen hat. Das neue Programm, das ab 1980 auch in der Schweiz verkauft wird, stellen wir unseren Lesern nachfolgend näher vor.

### Mikroprozessor steuert Kolbenbürette

Herzstück dieses Dosiersystems ist die von einem Mikroprozessor gesteuerte Kolbenbürette, die in ihren Leistungsdaten kaum zu übertreffen sein dürfte.



Der Mikroprozessor enthält alle für die Funktionen Titrieren und Dosieren notwendigen Programme fest gespeichert. Über die Steckverbindung zu den entsprechenden Peripherie-Geräten oder den Handbedienungseinheiten werden die jeweils richtigen Funktionen gesichert. Für die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten stehen vier verschiedene Bürettenvolumen (5; 10; 20; 50 ml) als Wechseleinheiten zur Verfügung. Die Bürette zeigt selbsttätig immer das richtige, auf den jeweils verwendeten Bürettenzylinder bezogene Volumen an. Für Dosieranwendungen können bis zu 10 verschiedene Volumina gespeichert werden. Programmierung und Dosierung erfolgen in beliebiger Reihenfolge. Bei manuellen Titrations sind mit dem Handregler alle notwendigen Funktionen, einschliesslich Auffüllen mit automatischer Nullstellung, durchführbar.

In Verbindung mit dem Titrationsregler lassen sich automatisch Titrations mit voreingestelltem Endpunkt schnell und präzise durchführen. Hervorzuheben sind die bedienungsfreundlichen Digitalanzei-

gen für den Istwert und den vorgewählten Sollwert.

Der Registrierregler ist eine kompakte Kombination eines präzisen Laborkompensationsschreibers mit der notwendigen Mess- und Steuerelektronik für die Registrierung von Titrationskurven, und der Möglichkeit der grafischen Auswertung der Titrationsläufe.

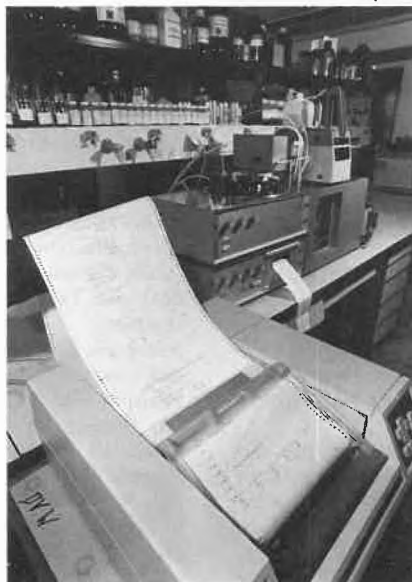
Speziell für die Erfordernisse beim Titrieren wurde ein Magnetrührer mit lastunabhängiger elektronischer Drehzahlregelung entwickelt, der sowohl an die Kolbenbürette anzubringen als auch freistehend zu verwenden ist.

Weitere Peripheriegeräte, z.B. für Karl-Fischer-Titrations, sind in Vorbereitung.

Leserdienst 16

### Computer vereinfacht automatische Viskositätsmessung mit Kapillarviskosimetern (AVS)

*Tischcomputer für komplizierte Rechnungen*  
Das in der täglichen Laborpraxis bewährte automatische Viskositätsmesssystem (AVS) der Schott-Geräte GmbH, Hofheim, ist jetzt durch einen Tischcomputer erweitert worden. Damit ist es nun möglich, nicht nur Viskositätsmessungen unter Ausschaltung subjektiver Messfehler vollautomatisch durchzuführen, sondern auch komplizierte Berechnungen, wie die Bestimmung der Viskositätszahlen des Viskositätsindex, der absoluten Viskositäten und der Ausrechnung der Hagenbach-Korrekturen durch lediglich angelerntes Personal abzu-



wickeln. Eingesetzt wird der Computer HP 9825 A, dessen Anschluss über Interface an den BCD-codierten Computerausgang des AVS-Grundgeräts erfolgt.

Eine eigene Software-Entwicklung bei der Schott-Geräte GmbH, die übrigens in enger Zusammenarbeit mit dem Kunden betrieben wird, stellt die individuelle Lösung der Kundenprobleme sicher. Die Programme sind auf Kassetten gespeichert. Die vom Computer übernommenen Berechnungen, die normalerweise kompliziert, daher zeitraubend und fehlerbehaftet sind, werden ausgedruckt. Durch zusätzlichen Anschluss eines Druckers kann auf DIN A-Format gedruckt werden.

Ferner kann der Rechner die Steuerung des Probenautomaten des AVS-Geräts übernehmen.

Leserdienst 17

### Computergesteuertes Verdünnungs-Viskosimeter

*Grenzviskositätszahlen automatisch ermitteln*

Fertige Diagramme oder Tabellen zur Ermittlung von Grenzviskositätszahlen aus Verdünnungsreihen liefert ein neues computergesteuertes Verdünnungs-Viskosimeter, das von der Schott-Geräte GmbH, Hofheim, speziell für die Erfordernisse der Polymerforschung entwickelt wurde.



Mit diesem Verdünnungs-Viskosimeter ist es nun möglich, auf rationelle und vor allem äusserst genaue Weise vollautomatisch Verdünnungsreihen von Kunststofflösungen herzustellen und deren Ergebnisse ebenso vollautomatisch ausgedruckt zu bekommen. Das Gerät ersetzt das umständliche manuelle Verdünnen, automatisiert den gesamten Messvorgang und rechnet die Viskositätszahlen aus bzw. es ermittelt die Grenzviskositätszahlen und druckt sie in Tabellenform aus oder zeichnet das fertige Diagramm.

Das Verdünnungs-Viskosimeter, dessen Anwendungsgebiet vorwiegend in Forschungs- und Entwicklungslabors in der Kunststoffindustrie und in Lehre und Forschung liegt, setzt sich zusammen aus dem in der täglichen Laborpraxis bewährten Automatischen Viskositätsmesssystem (AVS) mit BCD-codiertem Computerausgang, dem Kapillar-Verdünnungs-Viskosimeter, einem Tischrechner (HP 9825 A) und der mikroprozessorgesteuerten Kolbenbürette der Schott-Geräte GmbH und – bei grösserem Probenumfang – einem Probenautomaten.

Der Rechner übernimmt sowohl die Steuerung des AVS-Gerätes als auch die der Kolbenbürette in ihrer Funktion als Präzisionsdosierer.

Die notwendigen Programme werden in Zusammenarbeit mit dem Kunden erarbeitet und auf Magnetband-Kassette gespeichert.

Leserdienst 21

### Leitfähig beschichtete Glasrohre

#### Reines Wasser durch Ozon

Für Ozongeneratoren, die der wirtschaftlichen Wasseraufbereitung dienen und im Umweltschutz Verwendung finden, stellt die Schott-Geräte GmbH, Hofheim, sogenannte Ozonröhren aus Borosilicatglas «Duran» her.

Es handelt sich um Glasrohre mit einem Durchmesser von 40–100 Millimetern, die auf ihrer Innenseite leitfähig beschichtet sind. Die in Längen von 100 bis zu 1500 Millimetern lieferbaren «Duran»-Rohre zeichnen sich durch enge Toleranzen und beste Glasqualität (weitgehendst frei von Verunreinigungen und Schlieren) aus. Sie sind mit einem Aluminium-Belag gleichmässiger Dicke und einwandfreier Haftung versehen. Damit wird eine hohe Ozonausbeute und lange Lebensdauer bei gleichzeitiger Energieersparnis erzielt.

Ozonröhren bilden als Dielektrikum die Basis sogenannter Ozongeneratoren, die reinen Sauerstoff oder Luft durch stille elektrische Entladungen behandeln. Das in dieser Weise gewonnene Ozon dient in zunehmendem Masse als Ersatz für Chlor bei der umweltfreundlichen Aufbereitung von Schwimmbadwasser in Hotels oder im privaten Bereich.

Weitere Anwendungen sind die Trinkwasseraufbereitung und die Abwasser- und Abluftreinigung. Ozon wird ausserdem als Sterilisationsmittel in der Lebensmittelindustrie, als Bleichmittel bei der Zellstoffherstellung und als Oxydator in der chemischen Industrie eingesetzt.

Leserdienst 22

### Preiswert und präzise

#### Taschen-pH-Meter in Laborqualität

Mit drei äusserst preiswerten, digitalanzeigenden Taschen-pH-Metern in Laborqualität hat die Schott-Geräte GmbH, Hofheim, ihr pH-Meter-Programm erweitert.

Die neuen pH-Meter sind das Ergebnis eines hohen Entwicklungsaufwandes. Rationell in grossen Stückzahlen gefertigt, bieten sie ausgereifte Technik in Spitzenqualität. Sie setzen daher völlig neue Massstäbe im Preis-Leistungsvergleich.

Die netzunabhängigen handlichen Messgeräte sind mit handelsüblichen 9-V-Batterien bestückt, die für 400 Betriebsstunden ausreichen. Eine dreieinhalbstellige Siebensegment-Flüssigkristall-Anzeige (LCD) gestattet das einwandfreie Ablesen der Messwerte, die mit einer Genauigkeit von  $pH = 0,01$  angezeigt werden.

Das pH-Meter-Modell CG 817 genügt höchsten Ansprüchen an die Messgenauigkeit ( $A_{pH} = 0,005$ ) besitzt einen zusätzlichen mV-Bereich und einen Schreiber Ausgang.

Der Typ CG 818 arbeitet mit einer Genauigkeit von  $A_{pH} = 0,02$ . Auf einen mV-Bereich und einen Schreiber Ausgang wurde zugunsten des niedrigen Preises verzichtet. Das dritte pH-Meter dieser Baureihe, der Typ CG 819, rundet das Programm ab. Es arbeitet mit der Genauigkeit des CG 818, hat jedoch zusätzlich einen mV-Bereich.

Jedes der drei Geräte wird in einem praktischen Transportkoffer geliefert, der ausserdem eine pH-Einstabmesskette, gebrauchsfertige Pufferlösungen in Doppelspiessampullen, Batterien und Messbecher enthält. Das alles ist übersichtlich, griffbereit und sicher verpackt. Dem Qualitätsniveau entsprechend wird eine Garantiedauer von drei Jahren gewährt.

Leserdienst 23

### Neues computerisiertes Infrarot-Spektralphotometer mit einzigartigen Möglichkeiten für Quantitativ-Analysen

Das neue microcomputerisierte Infrarot-Spektralphotometer von Wilks/Foxboro Miran-980 führt nach einem einzigen Knopfdruck komplette, sehr genaue quantitative Analysen von bis zu 10 Komponenten aus.



Das kompakte, voll automatisierte Instrument vereint die Vorteile eines Infrarot-Spektralphotometers mit denjenigen eines Intel 8085 Mikrocomputers und verhilft Industrie-Labors zu sehr genauen Resultaten bei ihrer Analyse von Gasen, Flüssigkeiten, Filmen und festen Stoffen.

Das Miran-980 ist mit einer Vielzahl von Zubehör ausgerüstet, so dass das Instrument als separater Computer benützt werden kann.

Nach der ersten Kalibrierung kann das Gerät mittels Knopfdruck:

- analysieren
- speichern
- wieder abrufen

Das Miran-980 kann für die Analyse von bis zu 10 Komponenten sehr schnell kalibriert werden. Die Analyse einer einzigen Komponente (Analyse und Ausdruck) dauert 15 Sekunden, während die Analyse von allen 10 Komponenten in 70 Sekunden durchgeführt ist.

Daten können für 3 verschiedene Funktionen erhalten werden:

- Absorption
- Konzentration
- Verhältnis (Ratio)

Im Gegensatz zu älteren Generationen von Infrarot-Spektralphotometern ist ein externer Computer nicht mehr notwendig.

Das Miran-980 ist sehr einfach zu bedienen. Eine alphanumerische Anzeige und der Drucker stehen mit dem Keyboard in Wechselwirkung und geben dem Anwender für die verschiedenen Funktionen die nötigen Befehle. Zuerst wird das «Menu» aller auszuführenden Schritte, die für die Analyse notwendig sind, gedruckt. Der Anwender wird nun Schritt für Schritt instruiert, was er als nächstes tun muss.

Beim Ausdruck eines jeden Schrittes ist Name, Einheit und Analysenzeit angegeben. Eine «Stand-by»-Stellung ermöglicht die Speicherung der analytischen Daten, um die Analyse zu wiederholen.

Das Einstrahl-Infrarot-Spektralphotometer kann den Hintergrund prüfen und das Hintergrund-Spektrum substrahieren. Die Spektren-Ergebnisse können auf einem Band gespeichert werden und später wieder benützt werden. Der Einbau der Bandkassette ist ein weiterer Vorteil des Miran-980 und die Kassette erlaubt eine unbegrenzte Anzahl Speicherungen von Programmen, die für spätere Analysen auf Knopfdruck wieder abgerufen werden können, ohne dass die Daten wieder eingegeben werden müssen. Das Gerät besitzt ein Schreiber-Terminal (0–10 V dc) für folgende Ausgangs-Signale:

Transmission:	0–100 %
Absorption:	0–2.00
Absorption:	0–2.00 ± 0.0001 digital angezeigt

Gewicht des Gerätes: 30 kg

Verlangen Sie weitere Unterlagen mit:

Leserdienst 24

### Kompakte, unkomplizierte und zweckmässige Labor-Vakuumentulgermaschine

Die Chemcol-Labor-Vakuumentulgermaschine wird für die Verarbeitung von cremigen Produkten, Emulsionen, Wasser-Öl-Phasen, leichten Pasten und Flüssigkeiten eingesetzt. Das Laborgerät besitzt alle technischen Spezifikationen einer Produktionsanlage. Im Verfahren wird eine schnell-



laufende Rotor-Stator-Einheit mit einer langsam laufenden Rührwerks-Einheit kombiniert. Teflonabstreifer begünstigen die Verarbeitung, verhindern Rückstände an der Behälterwand und garantieren konstante Wärmeübermittlung.

Alle mit dem Medium in Berührung stehenden Teile werden aus rostfreiem Material hergestellt. Sämtliche zu reinigenden Teile des Gerätes sind leicht zugänglich. Im Lieferumfang inbegriffen sind: elektrische Beheizung, Thermostat, Leuchte, Hebe- und Kippvorrichtung, Steuereinheit mit Bedienungspult.

Dieses Chemcol-Laborgerät wird mit Erfolg in der chemischen, pharmazeutischen, kosmetischen und Lebensmittel-Industrie eingesetzt.

Leserdienst 25

### pH-Regler für Membranpumpen

Vielfach stellt sich das Problem, die Reagens für pH-Regelungen mittels Membranpumpen zu dosieren. Da diese Pumpen Im-

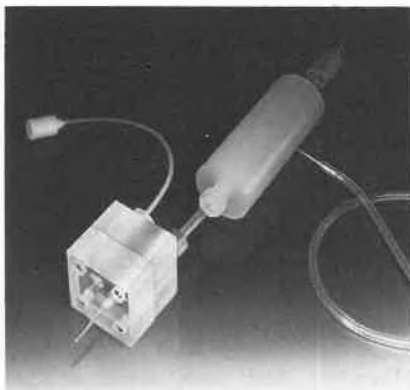


pulse benötigen, können die meisten herkömmlichen pH-Regler nicht eingesetzt werden. Dank dem Combilab 1200 System ist eine rasche Lösung möglich. Die maximale Frequenz kann selbstverständlich vorgewählt werden. Ebenso stehen Registrierausgänge für den absoluten pH- wie auch die Differenz zum Sollwert zur Verfügung. Das System kann zudem erweitert werden durch I/D-Anteil, Grenzwertüberwachungen und Programmeinheiten. Zudem kann das eigentliche pH-Meter auch für sich allein eingesetzt werden; Regler-Zusätze können auch später angeschafft werden. Aus diesen Gründen sollten Sie dieses zukunftsweisende System einmal näher ansehen.

Leserdienst 26

### Elektrochemische Detektoren für Flüssigchromatographie

Ein wichtiges Einsatzgebiet der HPLC ist die Spurenanalytik von Pharmazeutika, – Metaboliten und biologisch wichtigen Komponenten in komplexen Probenmischungen (z.B. Körperflüssigkeiten, Pflanzen- und Gewebepollen). Mit Hilfe von UV-, Fluoreszenz- und elektrochemischen Detektoren ist der Nachweis von Nanogramm-Mengen für viele Substanzen möglich.



Auf dem Gebiet der elektrochemischen Detektion hat die Firma Bioanalytical Systems Pionierarbeit geleistet und ist heute mit Abstand der wichtigste Hersteller von EC-Detektoren für die Flüssigchromatographie.

Die von der Säule eluierten Substanzen reagieren an der Elektrodenoberfläche. Der durch den Elektronenaustausch entstehende Strom wird in Funktion der Zeit aufgezeichnet. Die Menge der bei der elektrochemischen Reaktion umgewandelten Substanz ist proportional der momentanen Konzentration.

Die von der Firma BAS entwickelte Dünnschicht-Durchflusszelle ist für die HPLC ideal geeignet, da sie ein sehr geringes Totvolumen und gleichzeitig eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber elektroaktiven Substanzen aufweist.

Zusätzlich zur extrem hohen Empfindlichkeit bietet der elektrochemische Detektor

den wesentlichen Vorteil der Selektivität, da jeweils lediglich elektroaktive Substanzen bei einem bestimmten Potential nachgewiesen werden.

Eine grosse Anzahl von wichtigen endogenen Substanzen, Pharmazeutika, – Metaboliten, Lebensmittelzusätzen, organischen Umweltverschmutzungen usw. sind elektroaktiv und können damit elektrochemisch nachgewiesen werden.

Für wichtige Substanzen sind detaillierte Analysenbedingungen ausgearbeitet worden. Eine ausführliche Bibliographie mit alphabetischem Verzeichnis kann bei der untenstehenden Adresse angefordert werden.

Das Lieferprogramm umfasst die beiden Detektoren LC-3 und LC-4 mit verschiedenen Zellen resp. Zubehörsätzen LC-12, 14, 16 und 18. Aufeinander abgestimmte Komponenten wie Pumpe, Einspritzventil, Säule, Detektor und Schreiber sind als komplette Arbeitsplätze lieferbar.

Preiswert wie alle diese Elemente ist auch der neue Säulenofen, der sich natürlich bei jedem System verwenden lässt.

Die Beschreibung aller Komponenten finden Sie in der neuen ausführlichen Broschüre.

Leserdienst 27

### Digitale Dichtemesser mit Mikroprozessor

Die Gebiete von Wissenschaft und Technik aufzuzählen, in denen Flüssigkeitsdichtemessungen durchgeführt werden, erscheint heute unmöglich, reicht doch die Vielfalt der untersuchten Präparate vom Blutserum des Menschen bis zum Rohöl, von den Produkten der Lebens- bzw. Genussmittelindustrie bis zum flüssigen Moderator im Kernkraftwerk usw.

Die digitalen Dichtemesser von Paar erlauben die schnelle und genaue Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten und Gasen sowie die präzise Messung der Konzentration einer Lösung. Trotz einfacher Bedienung stehen in Sekundenschnelle Messergebnisse von höchster Genauigkeit zur Verfügung. Langwieriges Füllen eines Pyknometers, zeitraubendes Warten bis zum Temperaturgleich des Präparates und komplizierte Wägungen sind überflüssig. Da weder Präparatgewicht, Präparatvolumen noch Präparattemperatur explizit gemessen werden müssen, fallen die üblichen Fehlerquellen der klassischen Dichtebestimmung weg.

Die Paar-Dichtemessgeräte beruhen auf der Biegeschwingermethode, die bei Paar entwickelt wurde.

Das «Herz» eines jeden Dichtemessers ist ein U-förmig gebogenes, schwingendes Glas- oder Metallrohr. Dieser mechanische Schwinger wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt oder von ihr durchströmt. Die Befüllung kann mit Hilfe einer Injektionsspritze, einer Pumpe oder Saugleitung erfolgen. Der Schwinger benötigt eine Substanzmenge von nur 0,7 ml.

Die Dichtemessung beruht darauf, dass ein genau definiertes Volumen des Messgutes an der Schwingung des auf elektronischem Weg angeregten Biegeschwingers teilnimmt und dessen Eigenfrequenz dadurch verändert. Je grösser die Dichte der Flüssigkeit, desto grösser ist die resultierende Masse des schwingenden U-Rohres und desto grösser wird die Schwingungsdauer. Aus der gemessenen Schwingungsdauer werden je nach Gerät die Dichte oder dichteabhängigen Grössen des Messgutes vom Besitzer ermittelt oder durch einen eingebauten Mikrocomputer errechnet.



Da auf diese Weise die Masse des an der Schwingung teilnehmenden, genau definierten Volumens der Substanz gemessen wird, ist keine Volumbestimmung notwendig.

Viskosität, Oberflächenspannung und Flüchtigkeit des Präparates beeinflussen daher das Ergebnis der Messung nicht.

Leserdienst 37

### GC-/MS-Systeme wahlweise mit Turbomolekularpumpe lieferbar

Turbomolekularpumpen sind jetzt als Option für Hewlett-Packard Gaschromatograph/Massenspektrometer – (GC/MS) – Systeme HP-5985B erhältlich. Mit der neuen Option wird das für den Betrieb benötigte Vakuum in 10 Minuten erreicht, d. h. in einem Drittel der mit Oeldiffusionspumpen erforderlichen Abpumpzeit.

Die neue Pumpe zeichnet sich durch mehrere eindeutige Vorteile gegenüber Oeldiffusionspumpen aus. Abgesehen von der raschen Abpumpzeit ergibt sich für die Pumpe auch eine schnelle Belüftungszeit, weil bei der Turbomolekularpumpe die Abkühlzeit für das erhitzte Öl wegfällt.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass bei versehentlichem Belüften des Systems keine Kontamination von Analysator und Ionenquelle durch hochsteigendes Öl möglich ist. Das Fehlen von Öl bewirkt auch, dass der bei Oeldiffusionspumpen auftretende Hintergrund nicht mehr erscheint.

Zwei Faktoren sorgen dafür, dass sich mit der neuen Pumpe die Leistung des GC-/

MS-Systems nicht ändert: Die schnelle Pumpgeschwindigkeit und der Ausbau des für die Oeldiffusionspumpe erforderlichen Prellblechs ergeben eine unveränderte Pumpgeschwindigkeit. **Leserdienst 38**

### UV-VIS Spektrophotometer 320

### UV-VIS-NIR Spektrophotometer 330

Die Modelle 320 und 330 haben Doppelgitter-Monochromator und Mikrocomputer Elektronik. Das Streulicht ist weniger als 0.0001% T bei 220 nm, was einen photometrischen Messbereich von 4 Extinktionseinheiten ergibt, die Auflösung ist besser als 0.07 nm, der Wellenlängenbereich für das Modell 320 beträgt 187 bis 900 nm, für das Modell 330 187 bis 2500 nm.



Die komplette Steuerung und Signalverarbeitung erfolgt mit Mikrocomputer, was folgende Vorteile für den Anwender bringt:

- Programmierbarer, automatischer Lampenwechsel
- Programmierbarer, automatischer Detektorwechsel
- Automatischer 0 E- und 100% T-Abgleich
- Automatische Untergrundkorrektur und Spektrenspeicherung
- Das numerische Tastenfeld ermöglicht die flexible Eingabe von:
  - Wellenlängeneinstellung
  - Spektrale Spaltbreite
  - Schreiber-Ordinaten-Skalendehnung
  - Abszissenformat
  - Zeitkonstante
  - Registriereschwindigkeit

Es sind Formateinstellungen von 0.1 nm/cm bis 200 nm/cm möglich, Registriergeschwindigkeiten von 0.25 bis 1000 nm/min (bis 4000 nm/min beim Modell 330). Die spektrale Spaltbreite ist in Stufen zu 0.01 nm zwischen 0.01 und 6 nm (beim Modell 330 bis 24 nm) einstellbar.

Die Modelle 320/330 haben standardmässig:

- Erste bis vierte Ableitung
- Zyklisches Registrieren
- Wellenlängenprogrammer für 10 Wellenlängen
- Konzentrationsskala
- Eingebauter XY-Schreiber
- Automatische Papiereinstellung
- Grosser Probenraum für Perkin-Elmer UV-Zubehör **Leserdienst 39**

### Eurosonic Ultraschall-Reinigungswannen

Eine neue Serie von preisgünstigen Ultraschall-Reinigungswannen ist jetzt erhältlich. Sie haben die Wahl zwischen 1-, 2-, 5-, 8- und 24-l-Wannen und vielem Zubehör. Alle Geräte sind mit Ein/Aus-Schalter, Kontrolllampe und Zeitschaltuhr ausgerüstet. Sie reinigen damit schonend und ohne aggressive Reagenzien Reagenzgläser, elektronische Teile, optische Instrumente, Präzisionsteile, Filter, Prüfsiebe, Düsen, Ventile usw. Die Entgasung von Flüssigkeiten ist in kürzester Zeit möglich, ohne Hitze und Vakuum. **Leserdienst 40**

### Pasten-Herstellung mit neuem Verfahren

### 10 mal schneller – geringere Verdampfungsverluste erhöhte Ausbeute

Bayvet Div., Cutter Laboratories Inc. sind eine der grössten Veterinär-Medizin-Hersteller der USA. Als führendes Unternehmen auf diesem Gebiet, werden immer neue Produkte gesucht. Eines dieser neuen Produkte, welches die Bayvet Division kürzlich vorstellte, ist eine Paste, um Pferde von 35 Arten parasitärer Würmer zu befreien. Das Produkt, *Rintal*-Paste, bietet Vorteile über andere für diesen Zweck auf dem Markt erhältliche Produkte. *Rintal* ist einfach und gefahrlos anzuwenden und es werden nur niedrige Dosierungen benötigt



Abb. 1: In der Urschel Comitrol wird Zentrifugalkraft ausgenützt, um in einem Arbeitsgang zu deagglomerieren/homogenisieren.

Durch die hohe Leistung wird die Produktionszeit verkürzt und Flüssigkeits-Verdampfungsverluste herabgesetzt.

– 6 Gramm für ein 450-kg-Ross. – Das Produkt hatte bald guten Erfolg auf dem Markt – sogar fast zu bald.

Weil die Verkaufszahlen so plötzlich hochschnellten, hatte die Bayvet Produktionsabteilung grosse Mühe, um mit der Nachfrage nach *Rintal*-Paste Schritt zu halten. Bei näherer Betrachtung des Verfahrens wurde festgestellt, dass sich der Flaschenhals im Produktionsablauf bei der Zerkleinerungsphase befand, welche eigentlich nur aus zwei Arbeitsstufen bestand – Deagglomeration und Homogenisation.

Bis zu dieser Arbeitsstufe sind die Werkstoffe dosiert und vorgemischt. Um die ganze Pasten-Produktion zu beschleunigen, war es unumgänglich, die Zerkleinerungsphase in kürzerer Zeit zu bewältigen, damit genügend Mengen der Abfüll/Verpackungsstufe zugeführt werden konnten.

Zuerst versuchte man es mit einer Dreiwellemühle, aber nachdem man eine *Urschel* Comitrol ausprobiert hatte, wurde festgestellt, dass hiermit einige wichtige Vorteile erreichbar waren.

Die Comitrol, welche von *Urschel* Laboratories Inc. USA entwickelt wurde, wird bereits in vielen Gebieten der Nahrungsmittel-Herstellung verwendet – ist aber für die Verwendung in pharmazeutischen Verfahren noch relativ unbekannt.

Für Bayvet's «Zerkleinerungs»-Problem – Deagglomeration und Homogenisation – bot sie Vorteile.

In der Comitrol wird Zentrifugalkraft für die Zerkleinerung genützt, anstatt zu zerschlagen oder zerquetschen. Das Herz der Maschine ist ein Mikroschneidkopf, worin mit engem Zwischenraum Hartmetallplättchen eingebaut sind. Wenn das Produkt durch einen sehr schnell laufenden (bis zu  $13500 \text{ min}^{-1}$ ) Rotor an den Plätt-



Abb. 3: Die fertige *Rintal*-Paste von Bayvet wird automatisch in Einwegspritzen abgefüllt.

chen vorbeigeführt wird, ist der Auflage- druck daran mehrere hundert Mal so gross wie das Eigengewicht des Produktes. So wird das Produkt zerkleinert. Die Partikelgrössen werden bestimmt durch Anzahl und den Stellwinkel der Plättchen im Mikroschneidkopf.

Gleichmässig grosse Teilchen über einen Bereich bis zu Mikrodimensionen können so hergestellt werden. Die Vorteile, welche für Bayvet ausschlaggebend waren, sind:

- Dass mit der Comitrol 10mal schneller als mit einer Dreiwellemühle produziert werden konnte. Diese Produktionsgeschwindigkeit war nicht nur zeitlich interessant, sondern, weil die *Rintal*-Paste auch Wasser enthält, wurde durch die geringere Verdampfung die Ausbeute grösser.
- Dass die sanitäre Ausführung in Rostfreistahl eine einfache Reinigung erlaubt.
- Dass für den Betrieb nichts nachgestellt werden muss. Mit nur einem Durchgang, d.h. bei kontinuierlichem Durchlauf, wird das gewünschte Resultat erreicht.
- Dass durch die kleinen Dimensionen und die leichte Deplazierung die Comitrol geeignet ist, um von einer zur andern Produktionslinie verschoben zu werden.

Aufgrund dieser Tatsachen entschloss sich die Firma, die Comitrol für die Herstellung von *Rintal*-Paste zu kaufen.

Die Comitrol wird hergestellt von *Urschel* Laboratories Inc. Valparaiso, U.S.A.

Generalvertretung: ten PAS + Co. Vogelbuckstrasse 9, 8307 Effretikon.

Leserdienst 41

## Neue Vertretung

Am 1. September 1979 hat die Firma Labomatic AG, 4123 Allschwil, die Programme der früheren *SERVA*-(Chromatographie-Instrumente und Zubehör) und *CEBE TECHNIK* übernommen. Ab sofort werden sämtliche Produkte dieser Programme unter eigener Regie weiter hergestellt und vertrieben.

Ausserdem bietet Labomatic als *Generalvertreter* ein breitgefächertes Miniventil-Programm der Firma *Staiger GmbH* an.

Leserdienst 42



Abb. 2: Die Comitrol Zerkleinerungseinheit kann leicht gereinigt werden. Die Rostfreistahl-Sanitäre-Ausführung bietet Pharmazeuten wichtige Vorteile.



## 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

## Berichte, Informationen

### Betriebssicherheit in der chemischen Industrie

Das Bedürfnis nach Sicherheit ist so alt wie die Menschheit. Immer hat der Mensch danach gestrebt, sich abzusichern: gegen Hitze und Kälte, gegen Dürre und Überschwemmungen, gegen Erdbeben, Krankheiten, Bedrohung durch Tiere und – Menschen. Keineswegs war und ist er also bei «Mutter Natur» so sicher und geborgen, wie eine romantisierende Weltbetrachtung will. Vielmehr musste er selber für Sicherheit sorgen. Das war in allen Epochen der Menschheitsgeschichte so, und das ist seit Beginn des technischen Zeitalters nicht anders. Was heisst aber Sicherheit? Im Deutschen wird sie definiert als «Gefahrlosigkeit». Das englische Wort «safety» drückt mehr aus, fasst es doch alle Bemühungen um Sicherung gegen Unfälle in allen Lebensbereichen zusammen.

#### *Ist Arbeit in der Chemie gefährlicher?*

Die besonderen Methoden zur Beherrschung von Gefahren sind zusammen mit der Technik gewachsen; sie sind Teil der Technik selbst. Allerdings gelang es in der Vergangenheit nicht immer, Gefahren rechtzeitig zu erkennen und Unfälle zu verhüten. Die Erfahrungen aus Gefahrenmomenten und Unfällen haben jedoch die Entwicklung von Sicherheitsmassnahmen vorangetrieben. Heute gilt keine Lösung eines technologischen Problems als annehmbar, wenn dabei nicht auch die Sicherheitsprobleme gelöst werden können.

Mit dem Fortschritt der Technik ist der Standard der Sicherheit gestiegen. Das gilt besonders auch für die chemische Industrie. Von Anfang an war man sich dort bewusst, dass es in der chemischen Forschung, Entwicklung und Produktion mehr Gefahren gibt als in anderen Industriezweigen. Im Bewusstsein weiter Kreise der Öffentlichkeit wird aber das Wissen um kritische Bereiche in der Chemie leider nur zu oft gleichgesetzt mit tatsächlicher Gefährdung der Mitarbeiter, und einige tragische Chemieunfälle der letzten Jahre wurden als Beweise für die Bedrohung von Menschenleben in der chemischen Industrie herangezogen. Die Statistik spricht eine andere Sprache:

1977 forderte in der Schweiz der Verkehr 1395 Todesopfer. Im gleichen Jahr starben in Gewerbe und Industrie 319 Menschen (Todesfälle als Folge von Berufskrankheiten mit eingeschlossen), acht davon in der chemischen Industrie. Ähnlich verhielt es sich 1977 in der Bundesrepublik Deutschland: 15000 tödlichen Verkehrsunfällen standen etwa 3000 tödliche Unfälle in der Arbeitswelt gegenüber, und von diesen geschahen 41 in der chemischen Industrie. Bedenkt man weiter, dass sich das Produktionsvolumen ausgeweitet hat – weltweit ist die Produktion chemischer Stoffe in den letzten 15 Jahren um mehr als das Doppelte gestiegen –, so zeigt die rückläufige Tendenz

der Arbeitsunfallzahlen, dass die Sicherheitsbemühungen in der Chemie nicht umsonst waren.

#### *Sicherheit ist Objekt von Planung*

Die Systematik des Vorgehens in Sicherheitsfragen ist immer ausgefeilter geworden, und immer ausgeklügelter die definierten Methoden der Risikoanalyse. Bemühte man sich früher, durch Schaden klüger zu werden, so geht heute die Sicherheitsstrategie in der chemischen Industrie dahin, es gar nicht erst zum Schaden kommen zu lassen. Längst ist die Beachtung von Verordnungen, Regeln und Unfallverhütungsvorschriften selbstverständlich. Doch ist damit erst ein Teil der Gefahren beseitigt; es bestehen Risiken, die abhängig von den verarbeiteten Materialien und den Verfahren, sehr unterschiedlicher Natur sein können. Um auch potentielle Risiken zu erfassen, muss Sicherheit zum Objekt von Planung gemacht werden. Verantwortungsbewusste Unternehmen betrachten die Sicherheitsplanung als ebenso wichtig wie die Produktion und haben daher die Forderung in ihre unternehmenspolitischen Grundsätze aufgenommen, dass Fragen der Sicherheit mit den gleichen wissenschaftlichen Methoden und Hilfsmitteln anzugehen sind, wie sie auch zur Erarbeitung neuer Produkte und Prozesse Anwendung finden. Der chemische Betrieb besteht aus den Komponenten Produkte, Anlagen, Prozesse und Mensch. Um Risiken im voraus zu ermitteln und Gefahrenquellen auszuschalten, müssen die kritischen Bereiche dieses Systems einer qualitativen Sicherheitsbetrachtung und -prüfung unterzogen werden. Grundfragen sind hierbei: Was könnte anders gehen als gedacht und geplant? Wie hoch ist die Wahrscheinlichkeit dafür? Welche Folgen und in welchem Ausmass kann dies haben?

Jedes Sicherheitskonzept muss natürlich von der jeweiligen chemischen Reaktion und den technischen Besonderheiten des jeweiligen Verfahrens ausgehen. Die Eigenschaften von Ausgangsstoffen, Reaktionsgemischen, Neben- und Endprodukten müssen bekannt sein, insbesondere das thermochemische Verhalten, und ebenso Schlagempfindlichkeit, Explosionsfähigkeit und toxische Eigenschaften. Zu fragen ist weiter, wie sich die chemischen Reaktionen verhalten auch unter extremen Bedingungen, ob etwa Gasentwicklung oder Zersetzung erfolgen oder toxische Nebenprodukte gebildet werden könnten. Was die Sicherheit der Anlage betrifft, muss nach der Eignung der Werkstoffe, dem Verhalten von Apparaten und Einrichtungen gegen Druck und Temperatur, nach der Zuverlässigkeit von Mess-, Steuer- und Regeleinrichtungen sowie von Sicherheitsvorrichtungen wie Ventilen, Warnsystemen, Verriegelungen etc. gefragt werden. Zu bedenken ist natürlich auch das Zusammenspiel

mit der Energieversorgung: Welche Folgen haben Ausfall von Wasser, Dampf, Elektrizität, Druckluft?

#### *Chemische Verfahrenstechnik ist zugleich Sicherheitstechnik*

Eine besondere Kategorie bilden die «speziellen Reaktionen». Darunter versteht man Reaktionen mit hochreaktiven Substanzen wie auch Arbeiten mit stark feuergefährlichen Lösungsmitteln und sehr toxischen Stoffen. Es liegt auf der Hand, dass hierbei besondere Sicherheitsabsprachen und -vorkehrungen getroffen werden. Nach Möglichkeit stellt man die für «spezielle Reaktionen» benötigten Apparaturen getrennt auf und übernimmt die Prozessüberwachung durch Fernsteuerung. Könnte man aber auf die sogenannten «gefährlichen» Substanzen nicht ganz verzichten? Das ist in einigen Fällen möglich, aber nicht immer und überall. Ihre «gefährliche» Eigenschaft hat nämlich auch eine positive Seite. Je reaktionsfähiger Stoffe sind, desto zugänglicher sind die chemischen Umsetzungen. Ein solcher «gefährlicher» Stoff findet sich zum Beispiel im Auto: Die Explosionsfähigkeit des Benzins wird für den Antrieb genutzt – ein klassisches Exempel für technisch beherrschte und genutzte Gefährlichkeit. Jede «gefährliche» Substanz hat natürlich ihre ganz spezifischen Sicherheitsprobleme. Welche sicherheitstechnischen Massnahmen ergriffen werden, hängt ganz von den Eigenschaften des Stoffes wie auch vom gewählten Verfahren ab.

Unablässig prüfen die Experten, wie durch Weiterentwicklung der Verfahren eine Erhöhung der Sicherheit erreicht werden kann. Die chemische Verfahrenstechnik ist zugleich auch Sicherheitstechnik. Ob die Anstösse zur Verfahrensänderung nun aus erkannten Gefahren, aus neuen Ansprüchen an Rohstoffe oder Produkte oder aus wirtschaftlichen Überlegungen hervorgehen – stets hat die Sicherheit davon Gewinn.

#### *Am unberechenbarsten ist der Faktor Mensch*

Die Erfahrung lehrt, dass Unfälle und Sachschäden fast ausnahmslos auf menschliches Fehlverhalten zurückzuführen sind. Der sorgfältigen Auswahl und Schulung der Mitarbeiter, der Sicherheitsinformation und -instruktion gilt daher grösste Aufmerksamkeit. Sicherheitsgerechtes Verhalten wird erreicht durch gründliche Ausbildung, kontinuierliche Belehrung und Verhaltenstraining, exakte Organisation der Arbeitsabläufe und klare Zuteilung der Verantwortlichkeiten. Man sollte meinen, dass der Selbsterhaltungstrieb und das Wissen um potentielle Gefahren ausreichen sollten, um Unfälle zu verhüten. Das ist aber nicht der Fall. Der Mensch, dessen Instinkte auf das Leben in einer natürlichen Umgebung angelegt sind, muss sich an die technischen Erfordernisse anpassen. Ausserdem muss er motiviert werden, gut und

sicher zu arbeiten. Die Verknüpfung von «gut» und «sicher» ist kein Zufall: Es hat sich gezeigt, dass mit steigender Arbeitsqualität die Zahl der Unfälle sinkt. Zur Arbeitsqualität gehört das Befolgen der Bedienungs- und Sicherheitsanweisungen als Selbstverständlichkeit. Diese enthalten Angaben über die im Betrieb gehandhabten Stoffe, deren Wirkung auf die Menschen, Hinweise auf potentielle technische Gefahrenquellen und andere betriebsspezifische Gegebenheiten sowie Angaben über Schutzmassnahmen. Die Beachtung der Sicherheitsbestimmungen muss natürlich auch bei Transport und Lagerung gewährleistet sein. Zu den Sicherheitsmassnahmen gehören schliesslich auch die Überwachung von Schadstoffkonzentrationen an exponierten Arbeitsplätzen, der Lärmschutz sowie das ganze Gebiet der medizinischen Betreuung der Mitarbeiter.

Das Betriebspersonal muss auch darüber im Bilde sein, wo Fehlmanipulationen oder Verwechslungen unterlaufen könnten und welche Folgen diese hätten, um im Ereignisfall sofort die notwendigen Massnahmen treffen zu können.

#### Technische Störungen

Ausser menschlichem Fehlverhalten – und der Mensch ist der am wenigsten berechenbare Faktor im System – sind auch technische Störungen nicht völlig auszuschliessen: Die Energie kann ausfallen, ein Gerät versagen oder eine Messeinrichtung falsch anzeigen. Solche Störfälle werden bei der Planung neuer Anlagen schon mitbedacht, d.h. die Auswirkungen solcher Störungsmöglichkeiten werden so verringert, dass keine Gefährdung eintreten kann. Bei bestehenden Anlagen wird versucht, potentielle Störungen so weit wie möglich zu reduzieren. Kurz: Es wird alles daran gesetzt, Risiken und Störfälle zu eliminieren beziehungsweise zu limitieren. Aber es bleiben Restrisiken, vor allem nicht erkannte oder falsch eingeschätzte Gefahren. Eine absolute Sicherheit ist nicht möglich – in der gesamten Arbeitswelt nicht. Denn Si-

cherheit hat dort ihre Grenzen, wo die Grenzen menschlichen Erkenntnisvermögens liegen. Weil also Restrisiken bleiben, ist das Training richtigen Verhaltens im Fall eines Unfalls notwendig. Nicht selten hängt das Ausmass des Schadens davon ab, dass schnell und richtig gehandelt wird. Hat sich ein Unfall ereignet, so wird er einer Analyse unterworfen, welche Ursache, Faktoren und Zusammenhänge zu ergründen sucht. Die gewonnenen Erfahrungen tragen dazu bei, gleiche oder ähnliche Unfälle zu vermeiden.

#### Der Preis der Sicherheit

Sicherheit hat ihren Preis. Die chemische Industrie hat sehr grosse Summen in Sicherheitsmassnahmen investiert im Bewusstsein, dass Produktivität nicht auf Kosten der Sicherheit gehen darf. In der Zielsetzung unternehmerischer Tätigkeit gehört Sicherheit untrennbar zur Wirtschaftlichkeit. In intensiver Kooperation zwischen Unternehmen, Wissenschaft und Behörden nutzt die chemische Industrie bei der Handhabung der Technologie den Raum ihrer Eigenverantwortlichkeit im Rahmen des Gesetzes positiv. Zu der Nutzung von Erfahrungen und zur interdisziplinären Zusammenarbeit von Chemikern, Ingenieuren, Physikern, Technikern usw. ist die systematische Forschung auf sicherheitstechnischem Gebiet getreten, und sie hat bereits grosse Fortschritte gebracht. Das Sicherheitskonzept der chemischen Industrie basiert auf dem unablässigen Streben nach Verbesserung der Technologie eingedenk der Tatsache, dass Sicherheit nie «zu Ende» ist. Sicherheit ist ein Prozess mit dem Ziel der Optimierung. Die Erfolge, welche erreicht worden sind, stellen nicht zuletzt einen Beitrag an das dar, wovon heute so viel die Rede ist: Lebensqualität. *Ch.M.*

#### Pflanzenanbau für die Parfum- und Aromenindustrie in der Schweiz

Seit sechs Jahren unternehmen zwei Bauern am Fusse des Waadtländer Juras, in Bassins

oberhalb Nyon, auf einer Höhe von rund 700 Metern, einen interessanten Diversifikationsversuch. Auf Anregung von spezialisierten Chemikern haben sie die traditionelle Viehzucht aufgegeben, um sich dem Anbau und der Wasserdampfdestillation von aromaträgenden Pflanzen zu widmen. Diese werden in der Aromen- und Parfumindustrie, – Genf ist ein berühmtes Zentrum –, aber auch in der Nahrungsmittel- und pharmazeutischen Industrie sehr oft verwendet.

Nach einer Versuchszeit – welche in manchen Fällen noch andauert – haben sie sich entschlossen, zuerst Salbei in grossem Umfang anzubauen. Die ätherischen Öle dieser Pflanze sind vor allem in der Parfümindustrie sehr gefragt, wo sie als Basis oder Zusatz zu verschiedenen Essenzen Verwendung finden. Heute erstrecken sich die Salbeikulturen in Bassins über mehrere zehntausend Quadratmeter. Da spezialisierte Genfer Unternehmen die ersten Ernten übernahmen, konnten die beiden Bauern parallel dazu mit dem Anbau von Kamille beginnen, der flächenmässig bald ebenso bedeutend war.

Bis heute lassen sich die Erträge durchaus mit den Ernten in der Provence vergleichen, wo diese Kulturen ausserordentlich gut gedeihen. Was den Salbei betrifft, sind die Erträge am Fusse des Juras manchmal sogar noch grösser, da die klimatischen Verhältnisse noch geeigneter scheinen als an der Mittelmeerküste.

Andere Experimente mit Pflanzen, die bei uns bekannter sind, sind noch im Gange, so z.B. mit Liebstöckel (Bergeppich oder «Maggikraut»), Petersilie, Estragon oder der von den Konditoren her bekannten Engelwurz. Diese mutigen Experimente – sie können weder gegen Frost noch gegen Hagel oder Trockenheit versichert werden – ziehen immer mehr das Interesse der Aromen- und Parfumindustrie und ähnlicher Sektoren der chemischen Industrie auf sich. *IC*

## Chemie-Wirtschaft

### Weiteres Wachstum bei HP

Hewlett-Packard Company, Palo Alto, Californien beendete das Geschäftsjahr 1978/79 – im Vergleich zum Vorjahr – mit einem Umsatzzuwachs von 36% und einer Zunahme des versteuerten Reingewinns von 33%.

Der Elektronik-Konzern verzeichnete insgesamt einen Umsatz von 2,35 Milliarden Dollar (1978: 1,73 Milliarden Dollar) bei einem Auftragszugang von 2,53 Milliarden Dollar (1978: 1,87 Milliarden Dollar). Der Gewinn nach Steuern betrug 203 Mio Dollar (1978: 153 Mio Dollar). Bei einer Gesamtsumme von etwa 59 Millionen ausgegebenen Aktien ergibt sich ein Gewinn pro Aktie von 3,43 Dollar (1978: 2,63 Dollar). Im Juni 1979 fand bei HP ein Aktien-Split im Verhältnis 2:1 statt.

Allein in der Datentechnik betrug der Umsatz 1,08 Milliarden Dollar (+ 45%), während die Bereiche Elektronische Test- und Messgeräte 42%, Medizinelektronik 8% und Analytische Messtechnik 5% zum Gesamtergebnis beitrugen. Das Gesamtergebnis bezeichnete John Young, Präsident des Konzerns, als «das beste in der Geschichte des Unternehmens, welches auch den ge-

stiegenen Bedarf an HP Produkten aller wesentlichen Unternehmensbereiche widerspiegelt».

Entsprechend dem seit vielen Jahren bestehenden Gewinnbeteiligungsprogramm erhält jeder Mitarbeiter des Konzerns einen Anteil des erwirtschafteten Gewinns in der Höhe von 8,98% bezogen auf 13 Monatsgehälter.

Konzern-Schlüsselzahlen	1979	1978	% Zunahme
Umsatz	2,352 Mrd \$	1,728 Mrd \$	36%
Aufträge	2,527 Mrd \$	1,875 Mrd \$	35%
US-Anteil	1,28 Mrd \$	977 Mio \$	31%
Internationaler Anteil	1,24 Mrd \$	898 Mio \$	39%
Nettogewinn	203 Mio \$	153 Mio \$	33%
Gewinn pro Aktie	3,43 \$	2,63 \$	30%

# Forschung, Wissenschaft



## 7. Internationales Farbensymposium

Interlaken, 24. bis 27. September 1979

Im vorliegenden Heft wird mit dem Abdruck der drei Vorträge von *K. Gewalt*, *J. Holm* und *J. Rochlitz* die Berichterstattung über das 7. Internationale Farbensymposium, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband, beendet. Für die vorausgegangenen Publikationen siehe *CHIMIA* 33 (1979) 429, 34 (1980) 1 und 12, sowie 34 (1980) 47.

### Neuere heterocyclische Zwischenprodukte für die Azokupplung durch Cyclisierung von Nitrilen\*

Karl Gewalt\*\*

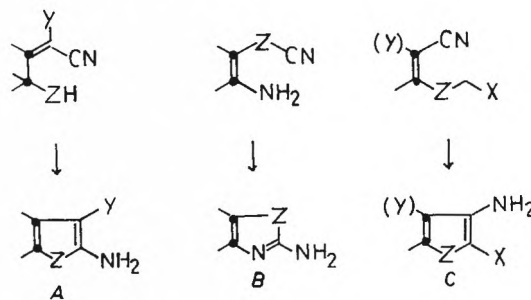
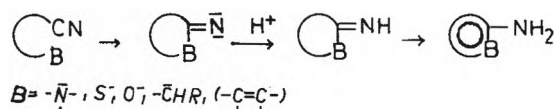
Technische Universität Dresden, DDR

#### Abstract

Two types of syntheses of heteroaromatic amines by cyclization of nitriles are described. It is dealt with the cyclization of nitriles by elemental sulphur yielding thiophenes and thiazoles and with some reactions of the resulting 2-amino-thiophene-3-carboxylic acid derivatives available from cyanoacetic acid derivatives, sulphur, and carbonyl compounds. Further a survey is given about syntheses with the last step being the THORPE-cyclization. Thus the syntheses of the following heterocyclic systems are possible: 3-aminothiophenes and -pyrroles, aminothienothiophenes, -isothiazoles, -pyrazoles, -pyridines, -pyrimidines, -pyrazines, -thianaphthenes, -thiachromones, 3-aminothianaphthenes and -indoles, 4-amino-thiazoles, -isothiazoles, -isoxazoles, -imidazoles and -pyrazoles, 3-amino-benzofuranes and -furopyridines, 2-amino-indolizines.

#### 1. Einleitung

Synthesen von heteroaromatischen Aminen, bei denen der letzte Schritt eine intramolekulare nucleophile Addition an die Nitrilgruppe darstellt, sind in zahlreichen Varianten bekannt. Gemeinsam ist allen, dass eine Base (Aminstickstoff, Anion, Carbanion,  $\pi$ -Elektronenpaar) die Nitrilgruppe angreift und das entstehende Imin nicht nur eine Enaminstruktur, sondern sofort ein aromatisches System ausbildet [1]. Die Cyclisierungen, die zu diazotierbaren Verbindungen führen, lassen sich



\* C, N    Z = O, S, NR    X, Y = Akzeptorgruppe

grob in die Typen A, B und C einteilen. Ausgangsprodukte sind oft methylenaktive Nitrile ( $\text{YCH}_2\text{CN}$ : Cyanoessigsäurederivate, Cyanmethyl-ketone, Benzylcyanide, z. T. auch Cyanmethyl-heteroaromaten und -sulfone), weil diese leicht Kondensations- und Additionsreaktionen eingehen und eine glatt verlaufende Cyclisierung oft an das Vorhandensein einer Akzeptorgruppe Y geknüpft ist, sofern nicht kondensierte Produkte das Ziel sind. Cyanamid vermag in einigen Synthesen die methylenaktiven Nitrile zu vertreten.

Der folgende Beitrag, dem eine Orientierung am Syntheseweg und nicht am Heterocyclentyp zu Grunde liegt, befasst sich zunächst mit einer Variante des Typs

\* Vortrag, gehalten auf dem 7. Farbensymposium, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 24.-27. September 1979 in Interlaken (Schweiz).

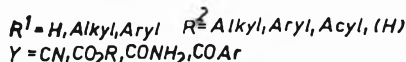
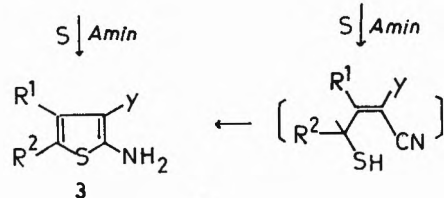
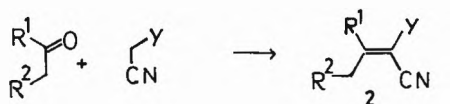
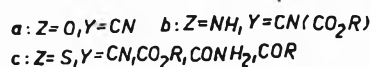
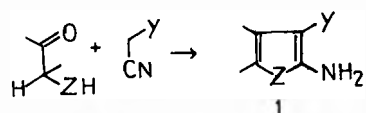
\*\* Doz. Dr. K. Gewalt, Sektion Chemie der Technischen Universität, Mommsenstrasse 13, DDR-8027 Dresden.

A, dem Einbau von Schwefel in spezielle (Yliden-) Nitrile und einigen, sich daraus ableitenden Verbindungen. Danach werden die Möglichkeiten behandelt, die der Typ C, die «Thorpe-Ziegler-Cyclisierung» [2], für Aminoheterocyclensynthesen bietet.

## 2. Cyclisierung von Nitrilen mit Schwefel

### 2.1. Synthesen

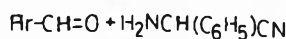
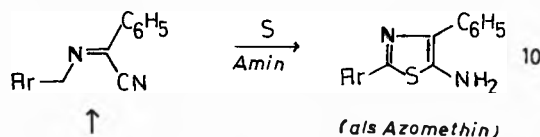
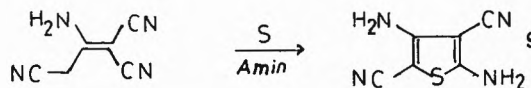
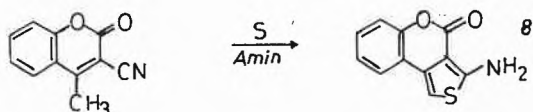
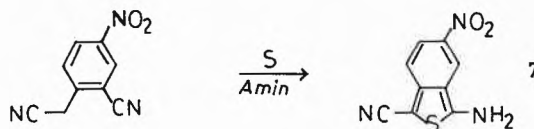
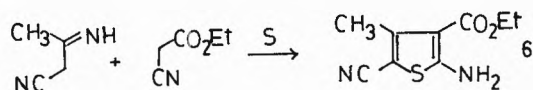
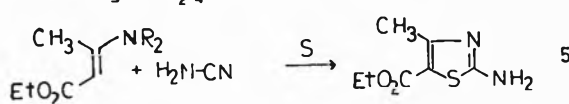
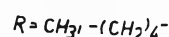
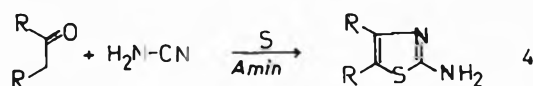
Von den einfachen Synthesen für 2-Aminofurane 1a [3], -pyrrolen 1b [4] und -thiophenen 1c (50–85%) [5], ausgehend von  $\alpha$ -Oxo-olen, -aminen, -thiolen und methylenaktiven Nitrilen ist nur die letztere genügend variabel. Die Darstellung der genannten Carbonylkomponenten ist aber aufwendig, obgleich auch deren analoge Umsetzung mit Cyanamid bekannt ist [6].



(Für N-subst. Pyrrole 1b ist der Zugang inzwischen vereinfacht worden [7]). Die Synthese der Thiophene vom Typ 1c kann wesentlich vereinfacht werden, indem die erforderlichen Thiole durch Carbonylverbindungen und elementaren Schwefel ersetzt werden. Aldehyde (ausser Acetaldehyd), Ketone, sowie  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen reagieren basekatalysiert bei 20–80°C mit Schwefel und methylenaktiven Nitrilen zu den substituierten 2-Amino-thiophenen 3 (60–90%) [8, 9]. Intermediäre sind sehr wahrscheinlich die Yliden-nitrile 2, die man auch gesondert in die Reaktion einsetzen kann. Notwendig wird dies aber nur für Arylketone, weil diese nicht direkt reagieren. Durch entsprechende Auswahl der Komponenten ist so eine grosse Anzahl von 3-elektronenakzeptor-substituierten 2-Aminothiophenen, insbesondere 2-Amino-thiophen-3-carbonsäurederivate, einfach zugänglich.

Das Syntheseprinzip, die intramolekulare Verknüpfung einer vinylogenen Methylen- mit einer Nitrilgruppe über Schwefel ist in begrenztem Umfang verallgemeinerungsfähig. Zunächst lässt sich Cyanamid mit einigen

Ketonen und Schwefel direkt zu 2-Aminothiazolen 4 umsetzen (52%) [10]. Enamine reagieren ganz allgemein mit Cyanamid und Schwefel, z.B. entsteht mit  $\beta$ -Dimethylaminocrotonester der 2-Amino-4-methylthiazol-5-carbonsäureester 5 (55%) [11]. Obgleich die Carbonylkomponenten auch in der Thiophensynthese durch deren reaktivere Enamine ersetzt werden können, ergibt sich daraus ein Vorteil nur in speziellen Fällen, z.B. für die Darstellung von 2-Amino-4,5-diphenylthiophen-3-carbonsäureester [8]. Ein bemerkenswertes Beispiel ist jedoch die Reaktion von  $\beta$ -Aminocarbonsäurenitril (Acetonitril dimer) mit Schwefel und Cyanessigester zum Thiophen 6 (65%) [12].



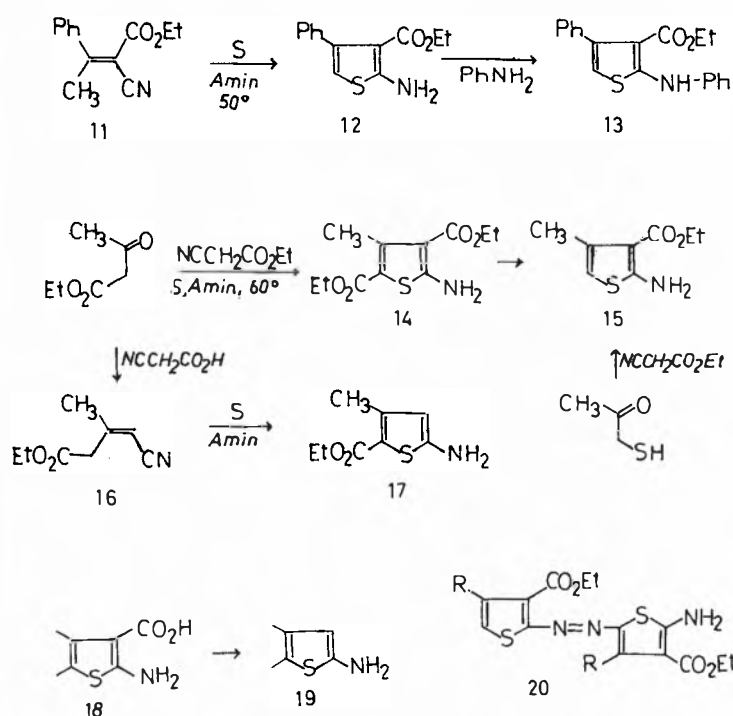
(als Azomethin)

4-Nitro-2-cyanbenzylcyanid reagiert mit Schwefel basekatalysiert zum push-pull-stabilisierten 1-Amino-3-cyan-7-nitrobenzo[c]thiophen 7 [13]; (die daraus hergestellten Dispersionsfarbstoffe besaßen aber ein schlechtes Ziehvermögen [13]). Das aus O-Hydroxybenzophenon und Cyanessigester erhältliche 4-Methyl-3-cyanocumarin cyclisiert mit Schwefel zum 3-Aminothiophen-

[3,4-c]cumarin 8 (70%) [14]. Dimeres Malonitril setzt sich mit Schwefel in Gegenwart von Basen glatt zum 2,4-Diamino-3,5-dicyanthiophen 9 (85%) um [15]. Schliesslich reagieren auch aromatische Aldehyde mit  $\alpha$ -Aminobenzylcyanid und Schwefel zu den disubstituierten 5-Aminothiolen 10. Allerdings fallen diese als Azomethine des jeweils eingesetzten Aldehyds an (60–75%) und müssen gesondert zum freien Amin hydrolysiert werden [16].

### 2.2 Reaktionen mit 2-Aminothiophen-3-carbonsäurederivaten

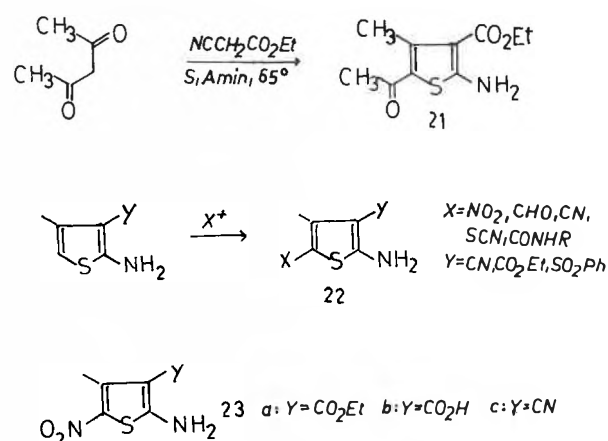
2-Aminothiophene mit freier 5-Stellung sind bereits als Kupplungskomponenten benutzt worden [17]. Zu ihnen gelangt man z. B. durch Schwefelung des Ylidenitrils 11, im resultierenden Thiophen 12 (70%) kann ausserdem die Aminogruppe gegen Anilin ausgetauscht werden (13, 73%) [18]. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Umsetzung von Mercaptoacetone (dimer) mit Nitrilen (vgl. 1c), z. B. zum Thiophen 15 (72%). Letzteres ist auch über den Thiophendicarbonsäureester 14 zugänglich [19], der selbst aus Schwefel, Cyan- und Acet-essigsäureester (vgl. 3) hergestellt wird (75%) [20].



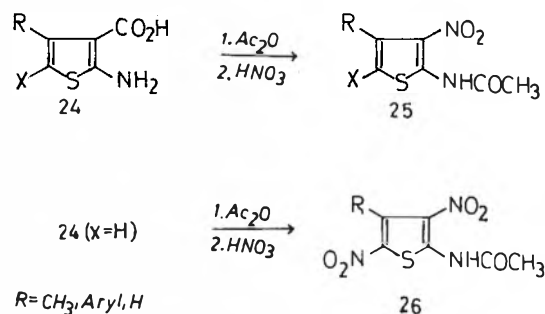
2-Aminothiophene mit kupplungsfähiger 3-Position können einmal «direkt» dargestellt werden: Das subst. Crotonsäurenitril 16 [21] reagiert mit Schwefel zum Aminothiophen 17 (68%) [22]. (Die sonst in der 3-Stellung notwendige Akzeptorgruppe ist hier in die 5-Position verlagert worden). Zum anderen ist auch der Weg über die freien Säuren 18 zu 19 gangbar, allerdings sind nur die aryl- bzw. akzeptorsubstituierten Derivate 19 über längere Zeit stabil [22, 23]. Die Verbindungen vom Typ 12 und 15 liefern bei der Diazo-

tierung die definierten Kupplungsprodukte 20 (75%) [18].

Als Diazokomponenten sind zunächst 3,5-akzeptorsubstituierte 2-Aminothiophene herangezogen worden (offenbar in Anlehnung an das bekannte 2-Amino-3-nitro-4-acetylthiophen [24]). Dafür ist in einfachen Fällen ein «Direktzugang» möglich, z. B. für die Verbindungen 6, 14 und 21 sowie aus der Reaktion von anderen Acetessigsäurederivaten mit Nitrilen und Schwefel [25]. (Eine 3-Carbamidogruppe lässt sich auch nachträglich in die Nitrilgruppe umwandeln [26]). Sonst werden Thiophene mit freier 5-Stellung leicht elektrophil zu den Produkten 22 substituiert, wobei die Aminogruppe meist geschützt werden muss [18, 25]. Von einigen Aminen 21 sind bereits Azofarbstoffe hergestellt worden [27], speziell aber von den Nitroderivaten 23a [28, 29a], 23b [29b] und 23c [30].

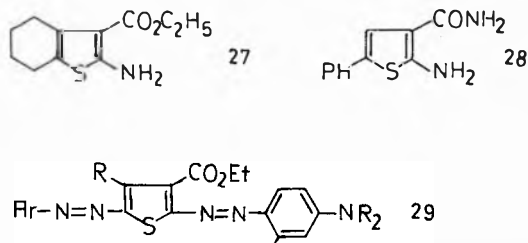


2-Amino-3-nitrothiophenderivate 25 und daraus hergestellte Dispersionsfarbstoffe [31, 32, 33] sind durch Nitrierung der acetylierten Carbonsäuren 24 darstellbar, wobei X ein beliebiger Substituent (meist Akzeptorgruppe) sein kann und 24 aus den entsprechenden Estern gewonnen wird (vgl. 18).

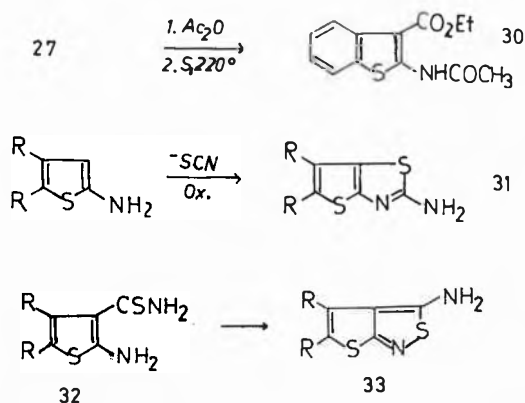


2-Amino-3,5-dinitrothiophene 26 können in einer Nitrierungsstufe hergestellt werden, indem die Acetyl-derivate von Carbonsäuren 24 mit freier 5-Stellung nitriert werden [33], die Produkte wurden bereits zu Dispersionsfarbstoffen umgesetzt [34]. (So wird auch ein mehrstufiger Weg zur Darstellung des unsubstituierten 2-Amino-3,5-dinitrothiophens 26, R=H, aus-

gehend vom dimeren Mercaptoacetaldehyd und Cyanessigsäure beschrieben [35]). Inzwischen sind aber auch Dispersionsazofarbstoffe hergestellt worden, die sich von den Thiophenen 27 [36] und 28 [37], wie sie direkt aus der Synthese gewonnen werden, ableiten. (27: Cyclohexanon, S, Cyanessigeste, 28: technischer Phenylacetaldehyd, S, Cyanacetamid). Disazofarbstoffe vom Typ 29 [18, 38] erhält man, wenn zunächst auf



die freie 5-Stellung von 2-Aminothiophen-3-carbonsäureestern (z. B. auf 12 bzw. 15) gekuppelt wird. Schliesslich ist auch der Aufbau von kondensierten Thiophenen aus 3 möglich. Das acetylierte Amino thiophen 27 wird von Schwefel glatt zum substituierten 2-Aminobenzo[b]thiophen 30 (90%) dehydriert [39]. 2-Aminothiophene mit freier 3-Position (vgl. 17, 19)



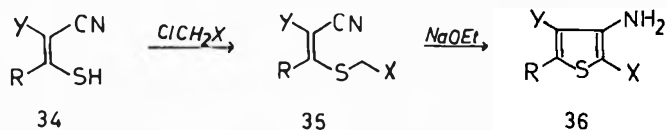
liefern bei der oxydativen Rhodanierung die 2-Aminothieno[2,3-d]thiazole 31 (50–80%) [22]. Durch Oxidation von 2-Aminothiophen-3-carbonsäurethioamide 32 entstehen die 3-Aminothieno[2,3-c]isothiazole 33 (80%) [22, 40]. Von den Aminen 31 abgeleitete Dispersionsfarbstoffe sind bereits beschrieben worden [41, 42], ebenso kationische Farbstoffe mit 33 als Diazo-komponente [43].

### 3. Heteroaromatische Amine durch Thorpe-Cyclisierung

#### 3.1. Alkylierung von subst. $\beta$ -Mercaptoacrylnitrilen und *o*-Mercaptonitrilen

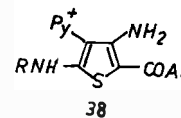
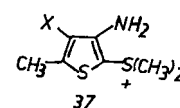
Von *Fiessmann* wird 1959 die *Thorpe-Ziegler*-Cyclisierung [2] für eine 3-Aminothiophensynthese benutzt, die auf der Umsetzung von  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlornitrilen mit Thioglykolsäureester beruht [44]. *Gompper* zeigt wenig später, dass die Cyanketenmercaptale 35a ( $Y = X$ ), die aus methylenaktiven Nitrilen,  $CS_2$  und  $\alpha$ -Halogen-carbonylverbindungen ( $ClCH_2X$ ) entstehen, basekataly-

siert zu 3-Aminothiophenen 36a cyclisieren [45]. Dieses Syntheseprinzip ist in der Folgezeit verallgemeinert und oft angewandt worden. So ist z. B. 36b über eine Cyanethylierung erhältlich [46]. Mit Phenylsulfonylacetonitril bilden sich analog zu 36a über 35c die 4-Benzolsulfonylthiophene 36c [47a] und mit 4-Phenylthiazolyl-2-acetonitril das entsprechende substituierte 36 ( $Y = 2$ -Thiazolyl-) [47b]. Durch Thioacylierung von Cyanessigsäurederivaten entstehen die Thiolate 34d, aus denen über 35d die 5-Alkyl- und



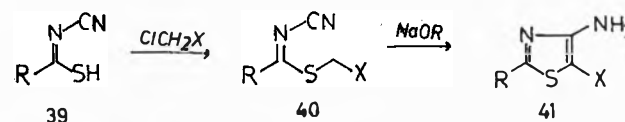
$X = CN, CO_2R, CONH_2, C_6H_4NO_2, (NO_2)$

34–36	R	Y
a	$XCH_2S$	$CN, CO_2R, CONH_2, COR$
b	$NCCH_2CH_2S$	$CO_2Et$
c	$CH_3S, XCH_2S$	$SO_2Ph$
d	Alkyl, Aryl	$CN, CO_2Et$
e	$ArNH, AlkNH$	$CN, CO_2Et, CONH_2, COR$



Arylthiophene 36d zugänglich sind [48]. Über 34d gelangt man auch zu den Sulfoniumsalzen 37 [50] (Alkylierung mit Chlormethyl-methylsulfid, Methylierung, Ringschluss). Die Addition von Isothiocyanaten führt in bekannter Weise zu 34e, dessen Alkylierung mit den Halogenverbindungen  $ClCH_2X$  in einer Stufe die subst. 2,5-Diamino-thiophene 36e (65–85%) liefert [28, 51, 52]. Ausgehend von N-Cyanmethylpyridiniumchlorid werden so auch die N-(Thienyl-4)-pyridiniumsalze 38 hergestellt [53]. (Über die Diazotierbarkeit von 37 und 38 ist allerdings nichts bekannt).

Die Nitrile  $XCH_2CN$  sind z. T. durch Cyanamid ersetzbar. Das nach der Addition von  $CS_2$  an Cyanamid (oder aus Xanthanwasserstoff) erhältliche Salz der N-Cyan-dithiocarbonimidsäure 39a ( $R = SH$ ) liefert nach 2facher S-Alkylierung mit  $ClCH_2X$  in einer Stufe die 2-Alkylthio-4-aminothiazole 41a (60–90%) [54]. Das Dithiolat 39 ( $R = SH$ ) kann auch stufenweise alkyliert werden. Mit Dimethylsulfat entsteht 39b, das

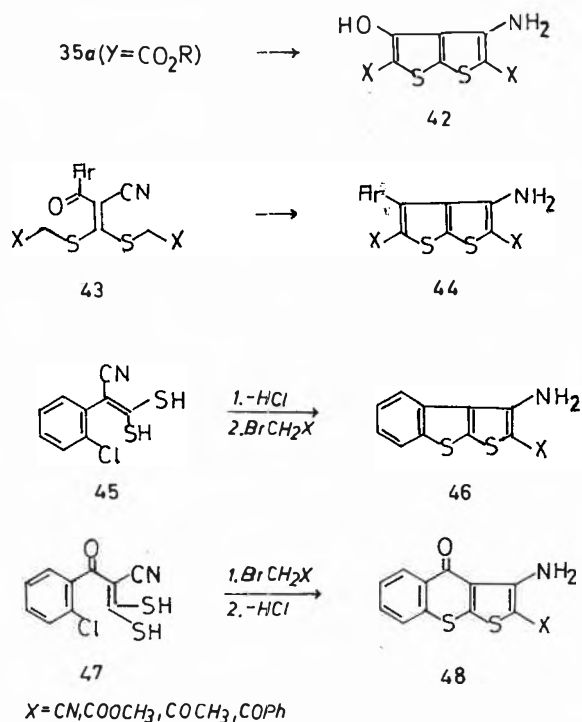


39–41	R	X =
a	$XCH_2S$	$CN, CO_2R, CONH_2, COR$
b	$CH_3S$	
c	$ArNH, AlkNH$	
d	$CH_3, CH_3O, Ph$	

in ein oder 2 Stufen über 40b mit Halogenverbindungen  $XCH_2Cl$  zum Thiazol 41b reagiert (60–86%)

[55, 56]. Die durch Addition von Isothiocyanaten an Cyanamid leicht erhältlichen Cyanimido-thiocarbamate 39c, deren Isolierung nicht notwendig ist, lassen sich in einer Stufe mit Halogenverbindungen  $\text{ClCH}_2\text{X}$  in die substituierten 2,4-Diamino-thiazole 41c überführen (70–90%) [54]. Analog zu 36d wird 41d durch Thioacylierung von Cyanamid mit Dithio- und Thionestern hergestellt und mit  $\text{ClCH}_2\text{X}$  in 2 Stufen zu den 2-Alkyl oder 2-Alkoxy-4-aminothiazolen 41d umgesetzt (50–73%) [57]. Die Aminothiazole 36a wurden inzwischen zur Synthese von Dispersionsfarbstoffen herangezogen [58].

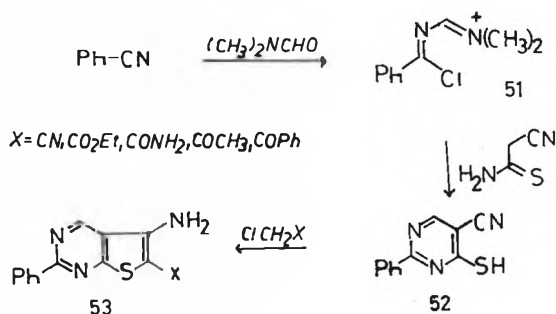
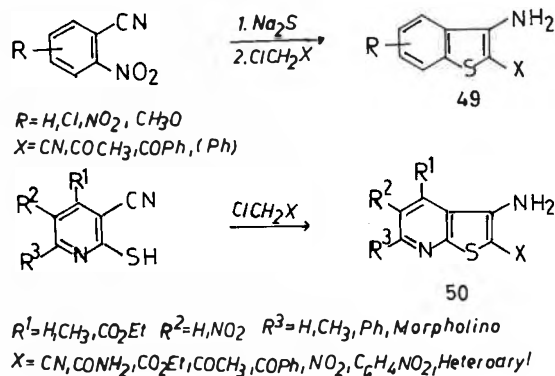
Das Syntheseprinzip lässt sich auch zum Aufbau von 4,5-kondensierten 3-Aminothiophenen heranziehen. Über die Thiophene 36a sind bereits von Gompper [2, 45] 3,4-Diamino- und 3-Amino-4-hydroxythieno[2,3-b]thiophene 42 hergestellt worden. (Die nach dem gleichen Prinzip an dem 1,2-Dicyanethen-1,2-dithiolat hergestellten 3,6-Diaminothieno[3,2-b]thiophene sind ebenfalls schon länger bekannt [59]). 42 wurde erst kürzlich zu Dispersionsazofarbstoffen umgesetzt [60].



Analog zu 42 können die 3-Aminothieno[2,3-b]thiophene 44 aus den Ketenmercaptalen 43 (Benzoylacetonitril,  $\text{CS}_2$  und  $\text{ClCH}_2\text{X}$ ) hergestellt werden [61]. Das En-dithiolat 45 (o-Chlorbenzylcyanid,  $\text{CS}_2$ , NaH) wird in der ersten Stufe zum 2-Mercapto-3-cyanthionaphthen cyclocondensiert, letzteres reagiert dann wie üblich in ein oder 2 Stufen mit  $\text{ClCH}_2\text{X}$  zum 3-Amino-thieno[2,3-b]thionaphthen 46 [62]. Aus dem Salz der Dithio-säure 47 (o-Chlorbenzoylacetonitril,  $\text{CS}_2$ , NaH) lassen sich in 2 Stufen die 3-Amino-thieno[2,3-b]1-thiachromone 48 herstellen; Alkylierung und intramolekulare Substitution laufen dabei in einer Stufe ab [63].

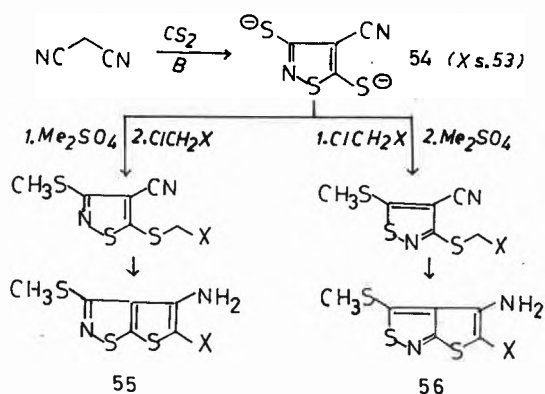
Im Prinzip können alle o-Mercaptonitrile zu kondensierten Aminothiophenen umgesetzt werden. Für die

Synthese der 3-Amino-benzo[b]thiophene wird das o-Nitrobenzonitril benutzt: Sukzessive Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Cl-CH}_2\text{-X}$  führt in einer Stufe zu 49 (60–80%) [64]. (Die Nitrogruppe kann auch direkt durch Benzylmercaptan substituiert werden, vgl. 3.4, nach gesonderter Cyclisierung mit K-tert.-Butylat ist so das 2-Phenylderivat 49,  $X = \text{Ph}$ , darstellbar [65]). Aus einigen Aminen vom Typ 49 wurden bereits Azofarbstoffe hergestellt [66].



3-Aminothieno[2,3-b]pyridine 50 werden in einer Stufe durch Alkylierung von 3-Cyanpyridin-2-thionen [67, 68] mit den Halogenverbindungen  $\text{ClCH}_2\text{X}$  in Gegenwart überschüssiger Base synthetisiert (80–90%) [69, 70]. In einer Variante zur Darstellung von 50 wird das Cyanpyridinthion zunächst aus 2-Chlor-3-cyanpyridinen (vgl. 3.4.) und Thioharnstoff gewonnen [71]. Als Alkylierungsagenzien können beim Aufbau von 50 auch Chlormethylheteroaromaten, z. B. 3-Aryl-5-chlormethyl-1,2,4-oxdiazol, verwendet werden [72]. Die Amine 50 eignen sich zur Darstellung von Dispersionsazofarbstoffen [73]. Ausgehend vom 2-Aza-3-chlorpropen-imoniumsalz 51, das in einer VILSMEIER-Reaktion aus Benzonitril und DMF erzeugt wird, sind die subst. 5-Aminothieno[2,3-d]pyrimidine 53 zugänglich: Die Cyclocondensation mit Cyanthioacetamid liefert das 4-Mercapto-5-cyanpyrimidin 52, nach dessen Alkylierung sofort oder in 2 Stufen das Amin 53 (73–90%) entsteht, in dem der Phenylrest auch substituiert oder durch andere Aromaten vertreten sein kann [74].

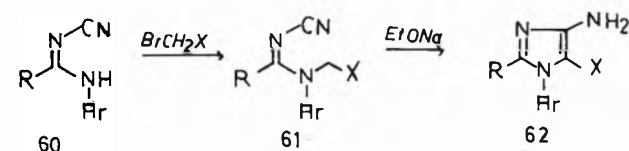
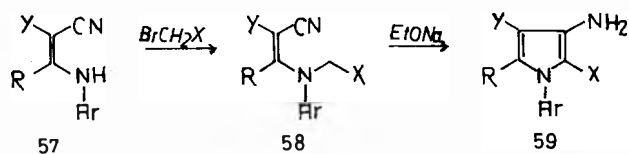
Das gut darstellbare 4-Cyanisothiazol-3,5-dithiolat 54 [75] kann stufenweise, wenn auch nicht völlig selektiv, alkyliert werden. Bei der sukzessiven Behandlung mit Dimethylsulfat und Halogenverbindungen  $\text{ClCH}_2\text{X}$  erhält man in 2 oder 3 Stufen die 4-Amino-thieno[3,2-d]isothiazole 55 (57–65%), die inverse Prozedur liefert die isomeren 4-Aminothieno[2,3-c]isothiazole 56 (62–72%). (Die Isolierung von 54 ist dabei nicht in jedem Falle notwendig) [76].



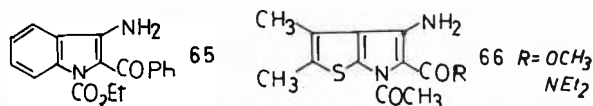
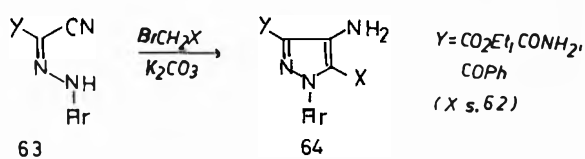
### 3.2. Alkylierung von $\beta$ -Enamino- und *o*-Amino-nitrilen

Die Erweiterung des Synthesepinzips auf N-Verbindungen, die eine zu 35 analoge Struktur besitzen ( $\text{S} = \text{NR}$ ), sollte in die Azolreihe führen. Gegenüber 3.1. müssen aber für analoge N-Alkylierungen die bekannten Schwierigkeiten einkalkuliert werden, darunter auch die mögliche Ambidenz und die Zugänglichkeit geeigneter Enaminonitrile.

Die in einer Stufe aus Orthoameisensäureester, methylenaktiven Nitrilen und Arylaminen darstellbaren Arylaminomethylenitrile 57a [77] lassen sich mit  $\alpha$ -Brom-



57–62 a:  $\text{R} = \text{H}$  b:  $\text{R} = \text{CH}_3$   $\text{X}, \text{Y} = \text{CN}, \text{CONH}_2, \text{CO}_2\text{Et}, \text{COPh}$



carbonylverbindungen in Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu den tert.  $\beta$ -Enaminonitrilen 58a alkylieren (60–85%), die in Gegenwart von Alkoholat zu den 3-Amino-1-aryl-pyrrolen 59a cyclisieren (90%) [78]. Die Synthese kann mit guten Ausbeuten auch einstufig, ohne Isolierung von 58a, mit überschüssigem Alkoholat ausgeführt werden [79]. (Das Deprotonierte 57 wird ausschliesslich N-alkyliert). Auch die 5-Methylthiopyrrole 59b sind nach der erstgenannten Variante aus den  $\alpha$ -substituierten  $\beta$ -Methylthio- $\beta$ -Arylaminoacrylnitrilen 57b über die Stufe 58b herstellbar [78] (57b ist z. B. aus methylenaktiven Nitrilen und Isothiocyanaten oder über Ketenmercaptale [80] erhältlich). In analoger Weise reagieren die N-Cyan-N'-arylfornamidide 60a zu den 4-Amino-1-aryl-imidazolen 62a (80%), eine Isolierung von 61a ist dabei in allen Fällen notwendig [79, 81]. (60a wird in einer Stufe aus Cyanamid, Orthoester und Arylaminen hergestellt [82]). 2-Methylthioimidazole 62b entstehen, wenn man N-Cyanmethyl-S-N'-arylisothioharnstoffe 60b der gleichen Prozedur unterwirft [81].

Schliesslich können auch die bekannten  $\alpha$ -(Arylhydrazono)-nitrile 63, wie sie durch Azokupplung auf methylenaktive Nitrile erhältlich sind, mit Bromessigsäurederivaten sowie Brommethylketonen zur Reaktion gebracht werden. In Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  entstehen bei 90–140°C in DMF sofort die 4-Amino-1-arylpyrrole 64 (60–75%) [83a] (vgl. [79], für  $\text{X} = \text{CN}$  s. [83b]).

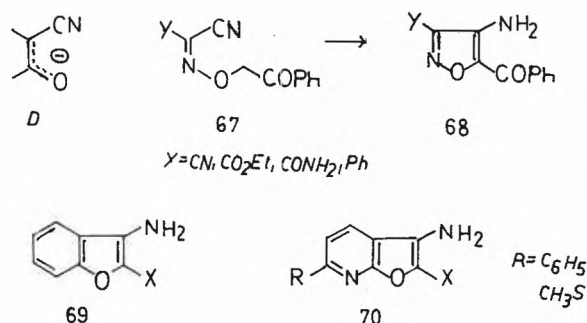
Die gleichartige Reaktion ist für *o*-Amino-aminonitrile ebenfalls beschrieben worden, sie gestaltet sich aber schwieriger. Das subst. 3-Aminoindol 65 wird aus N-Carboethoxy-anthranilonitril und Phenacylbromid in Gegenwart von  $\text{NaH}$  in einer Stufe hergestellt (44%) [84]. Ausgehend vom 2-Amino-4,5-dimethylthiophen-3-carbonitril (vgl. 3) und Glyoxylsäureester werden in mehreren Stufen, zuletzt mit  $\text{NaH}$ , die subst. 4-Aminothieno[2,3-b]pyrrole 66 dargestellt (64%, 22%) [85].

### 3.3. O-Alkylierung von $\beta$ -Hydroxymethylen- und *o*-Hydroxynitrilen

Die Anionen von 2-Cyancarbonylverbindungen ( $\beta$ -Hydroxymethylenitrilen) D zeigen bekanntlich im Gegensatz zu den analogen S-Verbindungen 34 ein ausgesprochen ambidentes Verhalten; bei ihrer Alkylierung mit  $\alpha$ -Bromcarbonylverbindungen  $\text{BrCH}_2\text{X}$  muss deshalb immer mit einem Anteil von C-alkyliertem Produkt oder ausschliesslich mit diesem gerechnet werden. Vom 2-Cyancyclopentanone z. B. ist in anderem Zusammenhange bekannt, dass es bei der Alkylierung mit Bromaceton nur einen geringen Anteil von 3-Amino-4,5-trimethylen-2-acetylfuran liefert [86]. Deshalb dürfte es schwierig sein, 3-Aminofuranderivate auf diesem Wege in hohen Ausbeuten zu erhalten, wenn man von speziellen Beispielen, z. B. der Cyclisierung von speziellen Phenylhydrazonocyanessigsäureestern [19] absieht.

An den Salzen der  $\alpha$ -Oximionitrile, wie sie bei der be-

kannten Nitrosierung von Cyanessigsäurederivaten und verwandten Nitrilen direkt anfallen, findet mit  $\text{BrCH}_2\text{X}$  ausschliesslich O-Alkylierung statt (80–90%). Aber nur die O-Phenacyl-oximinonitrile 67 liefern in Gegenwart von Lithiumhydroxid die gewünschten 4-Amino-5-benzoyl-isoxazole 68 (40–58%) [87]. (Mit stärkeren Basen reagieren alle Alkoximinonitrile vom Typ 67 unter Spaltung, die durch Addition an die Nitrilgruppe oder an die vom Alkylierungsmittel eingebrachte Carbonylgruppe eingeleitet wird).

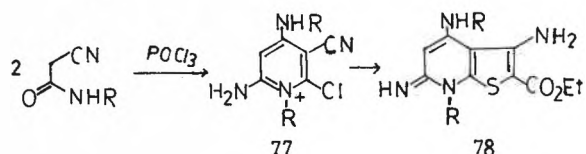
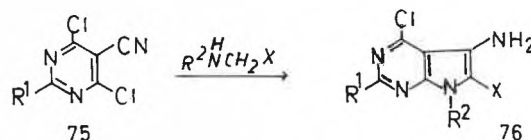
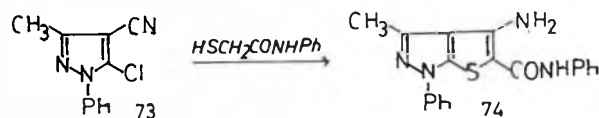
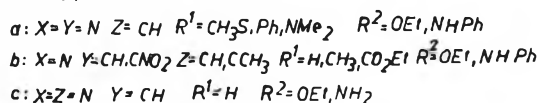
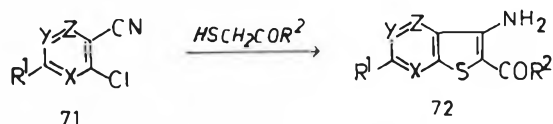


Problemloser gestaltet sich die Übertragung des Synthesepinzips auf o-Hydroxybenzonnitril. Hier sind die Phenoläther (70–90%), die nach der Alkylierung mit  $\text{BrCH}_2\text{X}$  anfallen, in Gegenwart von Alkoholat glatt zu den 3-Aminobenzofuranen 69 cyclisierbar (75–95%) [88]. Die Synthese kann bei Verwendung von DMF/ $\text{K}_2\text{CO}_3$  auch einstufig gestaltet werden [89]. Auf dem gleichen Wege können auch die 3-Aminofuro-[2,3-b]pyridine 70 synthetisiert werden (70–85% und 80–95%) [90]. Bei den dafür benötigten, bekannten 3-Cyanpyridin-2-onen wird die konkurrierende N-Alkylierung durch genügend grosse Substituenten in 6-Position unterdrückt. Ob es sich bei 69 und 70 um diazotierbare Amine handelt, ist allerdings noch nicht geklärt.

#### 3.4. Substitution an o-Chlornitrilen und $\alpha,\beta$ -substituierten Acrylnitrilen

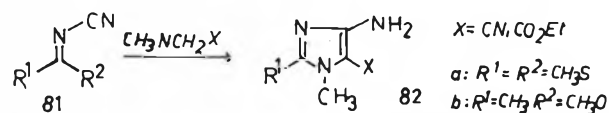
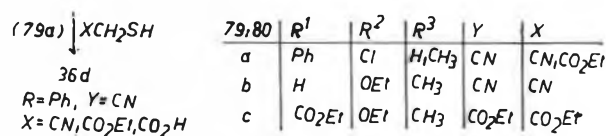
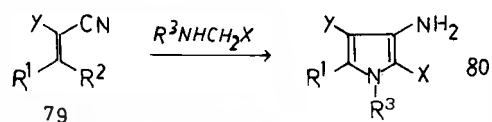
Der bisher erörterte Syntheseweg lässt sich auch so gestalten, dass man bei der Alkylierung die Reaktionszentren vertauscht, die Abgangsgruppe wird in die Nitrilkomponente verlegt und ein Heteroatom in das Agens, das sich meist aus Thioglykolsäure- oder Glycin- bzw. Sarkosinderivaten rekrutiert. Dies wird für o-Chlornitrile zuerst bei der Darstellung von substituierten 5-Aminothieno[2,3-d]pyrimidin-6-carbonsäurederivaten praktiziert: 71a reagiert mit Thioglykolsäurederivaten in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu 72a (40–85%) [91]. In gleicher Weise sind aus den 2-Chlor-3-cyanpyridinen 71b in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  die 3-Aminothieno[2,3-b]pyridine 72b (vgl. 50) erhältlich [92]. Aus dem 2-Chlor-3-cyanpyridazin 71c entstehen ganz analog die 5-Amino-thieno[2,3-b]pyridazin-6-carbonsäurederivate 72c (77–96%) [93]. In der 5-Ring-Reihe liefert das substituierte Chlorpyrazol 73 mit Thioglykolsäureanilid das 4-Amino-thieno[2,3-c]

pyrazol 74 (75%) [94a]. Zur Synthese von 49 aus o-Chlorbenzonnitril siehe [94b].



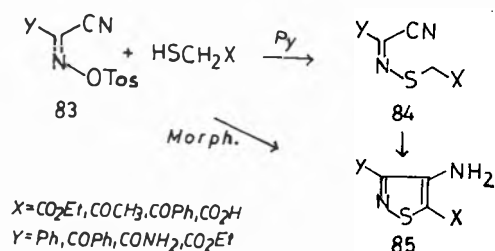
Werden Glycin- und Sarkosinderivate mit 75 zur Reaktion gebracht, so entstehen in Gegenwart von Alkoholat die 5-Amino-pyrrolo[2,3-d]pyrimidine 76 [95]. Die benötigten heteroaromatischen o-Chlornitrile müssen meist aus den Hydroxynitrilen (-onen) hergestellt werden. Ein einfacher einstufiger Zugang wird für die Chlor-cyanpyridiniumsalze 77 ( $\text{R}=\text{CH}_3$ , 80%) beschrieben, Ausgangsprodukte sind N-Alkylcyanacetamide. Die weitere Umsetzung mit Thioglykolsäureester unter Zusatz von Alkoholat liefert das 3-Aminothieno-pyrimidin 78 (85%) [96].

Als erstes Beispiel für die Syntheseariate 3.4 überhaupt kann die unter 3.1 erwähnte Reaktion von  $\alpha,\beta$ -Dichlornitrilen gelten [44], wenn man als intermediäre substituierte  $\beta$ -Chloracrylnitrile annimmt. In deren Verallgemeinerung reagiert  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -cyan-zimtsäurenitril 79a sowohl mit Thiolen  $\text{XCH}_2\text{SH}$  als auch



sukzessive mit  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{ClCH}_2\text{X}$  zu den 3-Aminothiophenen 36d (80%) [97], während die Umsetzung mit  $\alpha$ -Aminocarbonylverbindungen die Pyrrole 80a (78%), liefert [98]. Als substituierbar bieten sich ferner die Alkoxy- und Alkylthiogruppen an. So liefert Ethoxymethylenmalonitril 79b mit Sarkosinnitril das Pyrrol 80b (60%) [98] und der 2-Ethoxy-3-cyanfurmarensäureester 79 das Pyrrol 80c (70%) [99].

Länger bekannt sind auch schon die basekatalysierten Reaktionen von Cyanimidodithiocarbonat 81a mit Sarkosinderivaten zu den 2-Methylthioimidazolen 82a (50%) und mit Thioglykolsäureester zu den entsprechenden Thiazolen 41b  $\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$ , (94%) [100]. Eine Erweiterung dieser Synthesen bedeutet die Umsetzung von 81b mit Sarkosinderivaten in Gegenwart von Ethylat zu den 2-Alkylimidazolen 82b (41–80%) [101]. Eine Abgangsgruppe anderer Art bietet sich in den  $\alpha$ -(O-Tosyl-oximino)-nitrilen 83 dar, die aus den bereits in 3.3 erwähnten Salzen von  $\alpha$ -(Oximino)-nitrilen und Toluolsulfochlorid erhältlich sind (60–90%). Sie reagieren mit den  $\alpha$ -Oxothiolen  $\text{XCH}_2\text{SH}$  in Gegenwart von Morpholin und ohne Isolierung der fassbaren N-Alkylthio-nitrile 84 zu den 4-Aminoisothiazolen 85 (60–85%) [102].

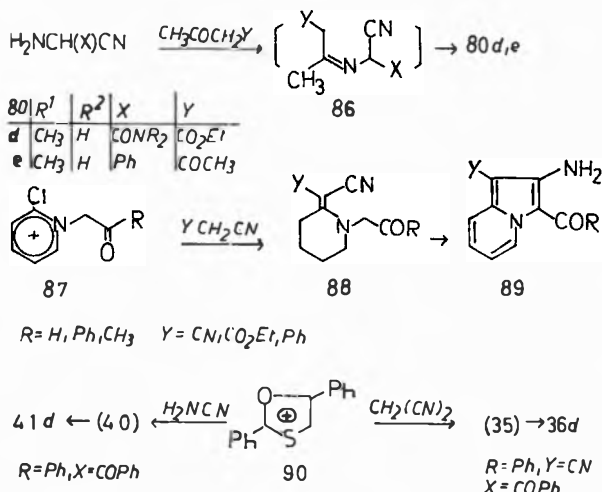


Auf anderem Wege hergestellt, sind Amine vom Typ 85 kürzlich zur Darstellung von Dispersionsfarbstoffen benutzt worden [103].

### 3.5. Andere Methoden

Aminocyanessigsäurederivate reagieren mit Acetessigester in ein oder 2 Stufen über das Enamin 86 zu 3-Aminopyrrolen, z.B. zu 80d mit freier 1-Stellung (40–75%) [104]. Die Erweiterung dieser Reaktion auf das besser zugängliche  $\alpha$ -Aminobenzylcyanid und andere 1,3-Dicarbonylverbindungen erschliesst eine Reihe weiterer Pyrrolderivate, z.B. 80e [105]. 2-Chlorpyridiniumsalze 87 setzen sich mit methylenaktiven Nitrilen zu den Ylidennitrilen 88 um, die in Gegenwart von HÜNIG-Base zu den 2-Aminoindolizinen 89 cyclisieren (76–90%) [106]. Über deren Diazotierbarkeit ist allerdings nichts bekannt.

Schliesslich bietet sich auch noch eine Ringumwandlung an: Das aus tert. Benzoessäurethioamid und Phenacylbromid leicht darstellbare 1,3-Oxathioliumsalz 90 reagiert in Gegenwart von Ethylat mit Malonsäuredinitril zum 3-Aminothiophen 36d (75–96%), mit Cyanamid zum 4-Aminothiazol 41d (70%), die Arylreste sind variierbar [107]. 90 wird vom Nitrilanion



in 2-Position angegriffen, die Intermediären entsprechen den Formeln 35 und 40.

### 3.6. Schlussbemerkung

Für 35d ist nachgewiesen worden, dass die sterische Ausgangssituation nicht bestimmend für die Cyclisierung ist, da Basen eine rasche Isomerisierung innerhalb der E/Z-Formen bewirken [48]; man kann dies auch für andere «push-pull-Ethylene» vom Typ C annehmen. Obgleich die Aminogruppe in den resultierenden Monocyclen von 2 Akzeptoren flankiert ist, ist sie, soweit bekannt, wie üblich diazotierbar. Einige o-Aminonitrile wurden bereits zu heterokondensierten Aminoisothiazolen umgesetzt [83b, 108].

### Literatur

- Vgl. A. I. Mayers und J. C. Sircar in: The Chemistry of the Cyano Group, Hrsg. Z. Rappoport, Intersc. Publishers, New York 1970.
- E. C. Taylor und A. McKillop: The Chemistry of Cyclic Enaminonitriles and o-Aminonitriles, Intern. Publishers, New York 1970.
- K. Gewald: Chem. Ber. 99 (1966) 1002.
- K. Gewald: Z. Chem. 1 (1961) 349; H. Wamhoff und B. Wehling: Chem. Ber. 109 (1976) 2983.
- K. Gewald: Chem. Ber. 98 (1965) 3571.
- W. Loop, H. J. May und H. Baganz: Chem. Ber. 102 (1969) 230; A. Kreuzberger und R. Schmücker: Arch. Pharm. 306 (1973) 196.
- H. J. Roth und K. Eger: Arch. Pharm. 308 (1975) 179.
- K. Gewald, E. Schinke, H. Böttcher: Chem. Ber. 99 (1966) 94.
- K. Gewald: Khim. Geterocycl. Soed. (russ.) 1976, 1299 (Zusammenfassung) und dort angegebene Literatur.
- K. Gewald, H. Böttcher und R. Mayer: J. prakt. Chem. (4) 23 (1964) 298.
- K. Gewald, H. Spies und R. Mayer: J. prakt. Chem. 312 (1970) 776.
- A. Jotterand: DOS 2359008 (1974), C. A. 81 (1974) 137599.
- H. G. Wippel und E. Hahn: Melliand Textilber. 9 (1969) 1090.
- W. Ried und E. Nyiondi-Bonguen: Liebigs Ann. Chem. 1973, 134.
- K. Gewald, M. Kleinert, B. Thiele und M. Hentschel: J. prakt. Chem. 314 (1972) 303; H. Junek und P. Wibmer: Schwz. Pat. 583224 (1976), C. A. 86 (1977) 155504.

- 16 K. Gewalt, H. Schönfelder und U. Hain: J. prakt. Chem. 361 (1974) 299.
- 17 K. Gewalt, M. Hentschel und J. Morgenstern: DDR-Pat. 102397 (1973).
- 18 M. Hentschel: Dissertation TU Dresden 1974.
- 19 K. Gewalt: unveröffentlicht.
- 20 K. Gewalt, H. Jablokoff und M. Hentschel: J. prakt. Chem. 317 (1975) 861.
- 21 G. Simchen: Habilitationsschrift TH Stuttgart 1968.
- 22 K. Gewalt, M. Hentschel und R. Heikel: J. prakt. Chem. 315 (1973) 539.
- 23 K. Gewalt: Z. Chem. 7 (1967) 186.
- 24 C. Müller: Chimia Supplementum 1968, 69.
- 25 D. B. Baird, A. T. Costello, B. R. Fishwick, R. D. McClelland und P. Smith: DOS 2304201 (1973), C. A. 79 (1973) 127402.
- 26 D. B. Baird, J. St. Campbell, B. R. Fishwick und R. D. McClelland: DOS 2553621 (1976), C. A. 85 (1976) 95808.
- 27 D. B. Baird, A. T. Costello, B. R. Fishwick, R. D. McClelland und P. Smith: DOS 2304203 (1973), C. A. 80 (1974) 28445.
- 28 D. B. Baird, B. R. Fishwick und R. D. McClelland: Ger. Offen 2333828 (1974), C. A. 80 (1974) 146964.
- 29 a) D. B. Baird, A. T. Costello, B. R. Fishwick, R. D. McClelland und P. Smith: DOS 2612792 (1976), C. A. 86 (1977) 18357.  
b) D. B. Baird, B. R. Fishwick, R. D. McClelland: Brit. Pat. 1465391, 1465941 (1977), C. A. 87 (1977) 103347, 103349.
- 30 W. Groebke und A. Jotterand: DOS 233447 (1974), C. A. 80 (1974) 122383.
- 31 W. Groebke und A. Jotterand: DOS 2334169 (1974), C. A. 81 (1974) 14696.
- 32 A. T. Costello, P. Smith: DOS 2201112, 2201113 (1972), C. A. 78 (1973) 45029, 77 (1972) 166148, Brit. Pat. 1351382 (1974), C. A. 81 (1974) 171329.
- 33 D. B. Baird, R. Baker, B. R. Fishwick und R. D. McClelland: DOS 2329722 (1973), C. A. 80 (1974) 97350.
- 34 D. B. Baird, A. T. Costello und B. R. Fishwick: DOS 2304202 (1973), C. A. 79 (1973) 127372.
- 35 D. B. Baird, A. T. Costello und B. R. Fishwick: DOS 2304218 (1973), C. A. 80 (1974) 16433.
- 36 D. B. Baird, D. Eckersley, B. R. Fishwick, R. D. McClelland: Brit. Pat. 1429484 (1976), C. A. 85 (1976) 144686.
- 37 R. J. Mauer, J. G. Fisher und M. A. Weaver: BRD-Pat. 2324522 (1972), C. A. 80 (1974) 134899.
- 38 D. von der Brueck und G. Wolfrum: DOS 2438496 (1976), C. A. 84 (1976) 166242.
- 39 K. Gewalt und B. Neumann: Chem. Ber. 101 (1968) 1933.
- 40 H. Eilingsfeld und R. Niess: DOS 2101701, C. A. 77 (1972) 126613.
- 41 H. Eilingsfeld und R. Niess: DOS 2101701 (1972), C. A. 78 (1973) 85901.
- 42 D. B. Baird, B. R. Fishwick, J. Cadogan, E. Cuthbertson: DOS 2701289 (1976), C. A. 87 (1977) 186059.
- 43 D. M. Fawkes: Brit. Pat. 1508500 (1978), C. A. 90 (1979) 24772.
- 44 H. Fiesselmann: Angew. Chem. 71 (1959) 377.
- 45 R. Gompper, E. Kutter und W. Töpfl: Liebigs Ann. Chem. 659 (1962) 90.
- 46 G. Ohm, H. Bräuninger und K. Peseke: DDR-Pat. 127512 (1977), C. A. 88 (1978) 105124.
- 47 a) M. Augustin, R. Schmidt und W. Rudorf: Z. Chem. 17 (1977) 289;  
b) H. Schäfer und K. Gewalt: J. prakt. Chem. 316 (1974) 684.
- 48 K. Hartke und L. Peshkar: Pharm. Zentralh. 107 (1968) 348;  
K. Hartke und F. Meissner: Tetrahedron 28 (1972) 875.
- 49 K. Hartke und G. Gölz: Liebigs Ann. Chem. 1973, 1644.
- 50 G. Gölz und K. Hartke: Arch. Pharm. 307 (1974) 633.
- 51 R. Laliberte und G. Medawar: Canad. J. Chem. 49 (1971) 1372, R. Laliberte: US-Pat. 3506669, 3507874 (1970), C. A. 73 (1970) 3785, 14672.
- 52 K. Gewalt und M. Hentschel: J. prakt. Chem. 318 (1976) 343.
- 53 E. Fischer, G. Rembarz und K. M. Wollin: J. prakt. Chem. 321 (1979) 429.
- 54 K. Gewalt, P. Blauschmidt und R. Mayer: J. prakt. Chem. [4] 35 (1967) 97.
- 55 D. Wobig: Liebigs Ann. Chem. 764 (1972) 125, 1976, 1166, 1978, 1118;  
P. Lipka und D. Wobig: ibid. 1979, 757.
- 56 W. Walek, M. Pallas und M. Augustin: 32 (1976) 623.
- 57 K. Hartke und B. Seib: Arch. Pharm. 303 (1970) 625.
- 58 G. Boffa: 7. Int. Farbensymposium Interlaken 1979, Referate, S. 30.
- 59 K. Gerlach: Chimia Supplementum 1968, 40.
- 60 P. Matzinger: Schweiz-Pat. 603750 (1978), C. A. 89 (1978) 199082.
- 61 M. Augustin, W. D. Rudorf und U. Schmidt: Tetrahedron 32 (1976) 3055.
- 62 W. D. Rudorf, A. Schierkorn und M. Augustin: J. prakt. Chem. 321 (1979) 1021.
- 63 W. D. Rudorf: Tetrahedron 34 (1978) 725.
- 64 J. R. Beck und J. A. Jahner: J. Org. Chemistry 39 (1974) 3440.
- 65 J. R. Beck: J. Heterocycl. Chem. 15 (1978) 513.
- 66 K. Nishida, H. Kondo und K. Igarashi: J. Soc. Dyers Colour. 94 (1978) 262, C. A. 89 (1978) 112268.
- 67 U. Schmidt und H. Kubitzek: Chem. Ber. 93 (1960) 1559.
- 68 K. Gewalt, M. Buchwalder und M. Peukert: J. prakt. Chem. 315 (1973) 679.
- 69 R. Niess und H. Eilingsfeld: DOS 2241717 (1974), C. A. 80 (1974) 146133.
- 70 K. Gewalt, M. Hentschel und U. Illgen: J. prakt. Chem. 316, (1974) 878; DDR-Pat. 105805 (1974), C. A. 82 (1975) 16813.
- 71 F. Guerra, M. A. Siracusa und B. Tornetta: Farm. Ed. Sci. 31 (1976) 21.
- 72 R. Niess und H. Hagen: DOS 2502589 (1976), C. A. 85 (1976) 143080.
- 73 H. Hagen, G. Hansen und R. Niess: DOS 2507187; C. A. 85 (1976) 194080.
- 74 J. Liebscher und H. Hartmann: DDR-Pat. 136500 (1979).
- 75 E. Söderbeck: Acta chim. Scand. 17 (1963) 362.
- 76 K. Gewalt: DDR-Pat. 136968 (1979);  
K. Gewalt, U. Hain und W. Radke: J. prakt. Chem. im Druck.
- 77 R. J. Boyle, P. V. Susi, J. P. Milionis: US-Pat. 3079366 (1961), C. A. 59 (1963) 5075.
- 78 K. Gewalt und U. Hain: DDR-Pat. 112756 (1974), C. A. 84 (1976) 164600.
- 79 R. Gompper und H. U. Wagner: Angew. Chem. 88 (1976) 389. vgl. Dissertation F. Saygin: Universität München 1968.
- 80 R. Gompper und W. Töpfl: Chem. Ber. 95 (1962) 2871.
- 81 K. Gewalt und G. Heinhold: Monatsh. Chem. 107 (1976) 1413; DDR-Pat. 118640 (1976), C. A. 86 (1977) 106591.
- 82 H. Schäfer und K. Gewalt: J. prakt. Chem. 318 (1976) 347.
- 83 a) K. Gewalt und O. Calderon: Monatsh. Chem. 108 (1977) 611;  
K. Gewalt, O. Calderon und H. J. Jänsch: DDR-Pat. 113359 (1975), C. A. 84, 135646;  
b) G. Seybold und H. Eilingsfeld: Liebigs Ann. Chem. 1979, 1271.
- 84 E. E. Garcia, L. E. Benjamin und R. Ian Fryer: J. Heterocycl. Chem. 10 (1973) 51.
- 85 R. A. Crochet jr., J. T. Boatright und C. De Witt Blanton jr.: J. Heterocycl. Chem. 11 (1974) 143;  
vgl. dazu eine verbesserte Synthese: W. Wierzbicki, D. Cagniant und P. Cagniant: Bull. Soc. chim. France 1975, 1786.
- 86 M. Lamant und G. Le Guillanton: C. R. Acad. Sci., Ser. C 268 (1969) 536.
- 87 K. Gewalt, P. Bellmann und H. J. Jänsch: Liebigs Ann. Chem. im Druck, vgl. K. Gewalt: Z. Chem. 14 (1974) 329 (Vortragsreferat).
- 88 K. Gewalt und H. J. Jänsch: DDR-Pat. 99369 (1973), C. A. 79 (1973) 105185, J. prakt. Chem. 315 (1973) 779;

- vgl. *S.S. Saugapure* und *Y.S. Agasimuding*: Indian J. Chem. Sec. B. 14 (1976) 688.
- 89 *F.A. Trofimov*, *G.F. Leljak*, *L.I. Shevtschenko* und *A.N. Grinev*: Khim. Geterocycl. Soed. [russ.] 1974, 1171.
- 90 *K. Gewald* und *H.J. Jänsch*: DDR-Pat. 107287 (1974), C.A. 82 (1975) 140099, J. prakt. Chem. 318 (1976) 313.
- 91 *A.A. Santilli*, *D.H. Kim* und *St. V. Wamser*: J. Heterocycl. Chem. 8 (1971) 445;  
*D.H. Kim* und *A.A. Santilli*: US-Pat. 3867386 (1975), C.A. 82 (1975) 171036.
- 92 *S.W. Schneller* und *F.W. Clough*: J. Heterocycl. Chem. 11 (1974) 975;  
*V.I. Shvedov*, *T.P. Sycheva* und *T.V. Sakovich*: Tezisy Dokl. Nauchn. 1976, 198, C.A. 89 (1978) 6301.
- 93 *S.W. Schneller* und *F.W. Clough*: J. Heterocycl. Chem. 12 (1975) 513.
- 94 a) *L.N. Sacharov*, *U.J. Kvitko* und *A.V. Elzov*: J. org. Chem. [russ.] 9 (1973) 2416;  
b) *G.G. De Angelis* und *H.J. Hess*: US-Pat. 3706747 (1972), C.A. 78 (1973) 72187.
- 95 *D.H. Kim* und *A.A. Santilli*: US-Pat. 3867386 (1975), C.A. 82 (1975) 171036.
- 96 *A. Cossey*, *R.C.N. Harris*, *J.C. Huppertz* und *J.N. Phillips*: Austr. J. Chem. 29 (1976) 1039, Angew. Chem. 84 (1972) 1183.
- 97 *K. Gewald* und *U. Hain*: DDR-Pat. Anm. 1979.
- 98 *K. Gewald*, *H. Schäfer* und *E. Schindler*: DDR-Pat. 138976 (1979).
- 99 *H. Hiller*: Dissertation Techn. Hochschule Stuttgart 1966.
- 100 *R. Gompper*, *M. Gäng* und *F. Saygin*: Tetrahedron Letters 1966, 1855.
- 101 *A. Edhofer*: Helv. Chim. Acta 58 (1975) 2192.
- 102 *K. Gewald*, *P. Bellmann* und *H.J. Jänsch*: Z. Chem. 15 (1975) 18;  
*K. Gewald* und *P. Bellmann*: Liebigs Ann. Chem. 1979, 1534.
- 103 *S. Imahori* und *I. Okada*: Jap. Pat. 7799378 (1977), C.A. 88 (1978) 75295.
- 104 *T. Murata*, *T. Sugawara* und *K. Ukawa*: Chem. Pharm. Bull. [Jap.] 21 (1973) 2511, 22 (1974) 240.
- 105 *G. Tarzia* und *G. Panzone*: DOS 2439284 (1975), C.A. 83 (1975) 79069, Ann. Chim. 64 (1974) 807, C.A. 85 (1976) 20996.
- 106 *H. Pauls* und *F. Kröhnke*: Chem. Ber. 110 (1977) 1294.
- 107 *H. Hartmann*, *H. Schäfer* und *K. Gewald*: J. prakt. Chem. 315 (1973) 497.
- 108 *F. Guerra*, *G. Ronsisvalle*, *M.A. Siracusa* und *B. Tornetta*: Chim. Ind. 58 (1976) 451, C.A. 86 (1977) 55380.

## Dye-Fibre-Interrelations in Acrylic Fibres\*

Ian Holme\*\*

Department of Textile Industries, The University of Leeds, England

### Abstract

The fundamental role of the physicochemical structure of acrylic fibres in relation to the development of satisfactory methods of coloration is critically reviewed with particular reference to the dye-fibre-interrelations that occur in cationic and in disperse dyeing systems.

### 1. Introduction

Within the brief space of thirty years acrylic fibre production has grown to become the third largest synthetic fibre capacity in the world [1-3]. This dramatic growth rate could not have been possible without satisfactory methods of coloration being developed, for these have expanded greatly the range of potential end uses for acrylic fibres.

The development of satisfactory methods of coloration for acrylic materials in their many diverse forms has resulted from much imaginative research and innovative development work in many countries. This has involved fibre producers, dye manufacturers and academic institutions, often working in close collaboration. The fruits of this success have led to a more rational view of the theoretical foundation upon which the dye-fibre interrelationships are based and upon which more satisfactory commercial processes will be evolved in the future.

\* Lecture presented at the 7th International Colour Symposium at Interlaken, Switzerland, September 24-27, 1979.

\*\* Dr. I. Holme, Lecturer in Textile Industries, Dept. of Textile Industries, Leeds LS2 9JT, England

The elucidation of the structure of acrylic fibres and of the complex web of relationships encompassing the physicochemical aspects of coloration processes has taxed the resources of fibre scientists, colour chemists and technologists. In particular, the modification of the fibre structure through copolymerization [1-3] and the synthesis of novel cationic dye structures [4] have played major roles. This has enabled a wide gamut of very bright colours on acrylic fibres with excellent fastness properties to be produced.

With these points in mind, the object of this paper is to review the considerable advances that have taken place in the coloration of acrylic fibres. The theoretical principles involving the dye-fibre interrelations will be expounded and their development, especially for coloration processes involving cationic and disperse dyes, will be considered in detail.

### 2. Acrylic fibres

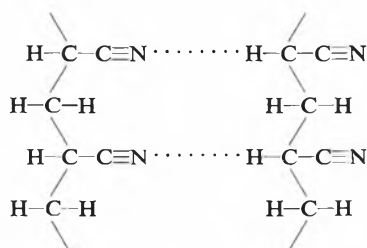
The development of acrylic fibre production from the original discovery of acrylonitrile by *Moureu* [5] in 1893 through to the pioneering work of *Rein* [6] and of *Houtz* and their coworkers [7] has grown dramatically to a total production capacity for 1979 of 5784 m lb, produced by some 59 organizations in 32 countries [2, 8]. These early developments are documented in detail elsewhere [1, 2, 7].

Considerable difficulties in the coloration of homopolymer fibres based on polyacrylonitrile led to the

use of copolymerization to improve the dyeability [1–3]. As a result an acrylic fibre is now defined as a manufactured fibre in which the fibre-forming substance is any long chain synthetic polymer composed of at least 85% acrylonitrile units [9]. In contrast to polyester and nylon fibre production the amount of acrylic continuous filament produced is extremely small [8].

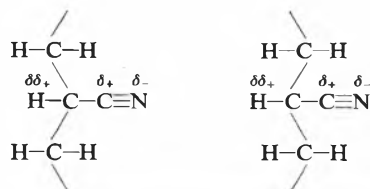
### 2.1. The structure of polyacrylonitrile

Initially the physical properties of polyacrylonitrile e. g. a high melting point (c. 330°C) and poor solubility suggested to earlier workers [7] either a crosslinked structure or that the polymer chains were linked through intermolecular hydrogen bonding [10–13] between CN nitrogens and hydrogens on carbons alpha to the CN group, viz.



This view was paramount in initial discussions of the physical properties of polyacrylonitrile but subsequent studies using infrared spectroscopy did not substantiate this suggestion for the value of the  $\nu$  (CN) mode was not significantly lower than that usually found in other nitriles [14].

A second point of view asserted that the predominant effect is due to dipole interaction between a given CN group and several nearest neighbour CN groups, termed random dipole interaction [15, 16]. However it has subsequently been suggested as a result of a very detailed analysis of the properties of liquid organic primary, secondary and tertiary nitriles that the intermolecular forces leading to the formation of dimers involved dipole interactions between closely associated pairs of CN groups, the so-called CN dipole-pair bond [17]. The energy of interaction between two CN groups is high, about 33.5 kJ.mole<sup>-1</sup>. It has been assumed that these conclusions similarly hold for polyacrylonitrile. *Davidovits* [18] has also pointed out that hydrogen bonding is usually found when a hydrogen atom is near two electronegative atoms, but that in polyacrylonitrile only one such atom is present, namely the nitrogen of the cyano group. Further, this is adjacent to a carbon atom that is electrophilic owing to the inductive effect (–I) of the nitrogen

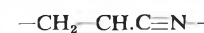


This had led *Davidovits* to suggest that only *Van der Waal's* forces exist between the polymer chains [18]. The free space between chains was estimated to be 2.7 Å and an isotactic structure was assigned to the crystalline sections of the macromolecular micelle and a syndiotactic structure to the amorphous regions. The evidence for such a model however is by no means confirmed and the results of other workers [19–21] suggest that the fibre structure may be mesomorphic containing regions with a pronounced lateral arrangement of the chain molecules, together with small crystalline regions with a three-dimensional periodic arrangement of chain segments which appear to have a syndiotactic structure.

The many X-ray diffraction studies are difficult to summarise because of the different physical forms in which polyacrylonitrile has been studied e.g. drawn and undrawn fibres, oriented and annealed films and solution-grown crystals [22, 23]. Agreement between unit cell parameters and polymer density is not exact so that a conflicting picture emerges. However, the distance between the polymer chains is believed generally to be in the region of 5–5.3 Å which has been considered to be shorter than expected for *Van der Waals's* forces [24, 25], and the presence of syndiotactic and/or isotactic polymer arrangements has been discussed, the formation of atactic polymer chains being rarely considered [23]. Clearly there will be a distribution of crystalline order ranging from the highly crystalline to the extremely disordered in most acrylic fibres, and the effects of the conditions of spinning and of subsequent treatments, particularly thermal and mechanical treatments, will have a pronounced effect on the fibre structure [26].

From the foregoing discussion the picture that emerges is by no means unequivocal and further work on the nature of the intermolecular forces in commercial acrylic fibres is required to resolve the diverse nature of the results and conclusions obtained in other physical forms of polyacrylonitrile.

The molecule of polyacrylonitrile:



is often described as a rod-like molecule, and as *Hearle* and *Greer* have shown, because of the influence of the bulky dipolar  $-\text{C}\equiv\text{N}$  side group, it takes up a helical form [27]. The chain however is quite flexible as was demonstrated in the way the model chain could bend. It is believed [28] that the electrical dipolar forces cause strong intermolecular attraction, but that this occurs without the specific localization that gives rise to a regular three-dimensional crystal lattice. Thus although the molecules try to pack together in a regular close-packed order, there is no register in the side-by-side position. This leads to the ordered regions being only pseudocrystalline, and if atactic sequences are present it becomes impossible to maintain a regular helix. Hence there will be regions of greater and of

lesser order and some polarization of the distribution between regions of high and low order must be expected, but in any event some disorder remains.

Bohn et al. [28] have pointed out that the X-ray diffraction patterns of oriented fibres show diffraction along the equator but only diffuse scattering along the meridian and in the quadrants indicating a regularly repeating chain-to-chain (lateral) spacing and the absence of a definite longitudinal repeat spacing. Indeed the X-ray diffraction results for polyacrylonitrile suggested that the material behaved as if it were all ordered and contained no amorphous regions, since there was a lack of a definite amorphous halo in the X-ray diagram. The large dipole moment of the nitrile groups together with their close proximity in space leads to very large intramolecular dipolar and steric repulsions. Krigbaum and Tokita [29] have calculated and plotted as a potential energy contour map the summation of these contributions for both an isotactic or a syndiotactic sequence in the polymer. Without such repulsion forces it was conjectured that a polymer molecule would most probably assume the extended planar zigzag configuration, although there was no information available as to what the tacticity of the nitrile groups would be. The repulsion forces thus give rise to a violent kinking and twisting of the molecule which takes on a random character even for a stereoregular polymer. Such strong repulsion forces are restrained only by the primary valence bonds along the polymer chain, thereby leading to an internally braced stiff structure. The net result is a kinked chain that resembles a more or less symmetrical rod with a diameter  $\sim 6 \text{ \AA}$ .

As a result of this distortion the nitrile groups are distributed over a variety of angles to the rod axis which was in accord with the observed low infra-red dichroic ratios and optical birefringence. Deformation of the rigid kinked structure is small, although a slight tendency for the chains to become less kinked has been noted at high draw ratios [28]. In addition the kinking leads to a contraction along the chain axis from the normal length of an extended zigzag chain, and to a slightly higher polymer density than that calculated on the basis of hexagonal lateral packing.

Bohn et al. conclude that the very high average inter-chain attraction of dipoles that occurs in simple nitriles cannot occur in polyacrylonitrile because optimum pairing of all nitrile groups cannot occur [28]. Firstly, the protrusion of the nitrile groups will occur randomly owing to the irregular kinking of the chain, so that there may not be available a corresponding nitrile group to pair with on a neighbouring chain. Secondly even in the event of such a pair of groups being present, the various angles at which the groups are fixed may well not be at the optimum for maximum interaction. They concluded that a low average intermolecular force was more consistent with the well-known tendency of oriented films of polyacrylonitrile to fibrillate readily.

ency of oriented films of polyacrylonitrile to fibrillate readily.

## 2.2. Copolymerization

Acrylic fibres are produced by addition polymerization processes and contain in addition to acrylonitrile 5–10% of one or more co-monomers to increase the polymer solubility in the limited number of solvents available [3]. These may also reduce the fibre compactness and improve the diffusion rates of dyes into the fibre [26]. Thus the high melting point of polyacrylonitrile is lowered by the introduction of neutral co-monomers such as methyl acrylate (the most widely used), methyl methacrylate and vinyl acetate [2]. Small amounts of other ionic or nonionic co-monomers may be included to enhance the dyeability [2, 3, 30, 31] and these are mainly based on the following:

Table 1: Co-monomers used in acrylic fibre production

Nature	Co-monomer	
Neutral	Vinyl acetate	$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{OOCCH}_3)$
	Methyl methacrylate	$\text{CH}_2 = \text{CCH}_3(\text{OOCCH}_3)$
	Methyl acrylate	$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{COOCH}_3)$
Acidic	Acrylic acid	$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{COOH})$
	Allyl sulphuric acid	$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{OH})$
	Itaconic acid	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$
Basic	Vinyl pyridine	$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$
	Ethyleneimine	$\text{CH}_2 - \underset{\text{NH}}{\text{CH}_2}$

In practice therefore acrylic fibres may contain [3, 26] (1) Acidic monomers conferring substantivity for cationic dyes. (e.g. sulphonic, phosphoric or carboxylic acids)

(2) Basic monomers conferring substantivity for acid and direct dyes (e.g. compounds containing amino or pyridino groups)

(3) Polar non-ionisable monomers containing functional groups capable of forming complexes with dyes (e.g. alcohols, ethers or ketones).

(4) Monomers that contain no reactive groups but alter the crystalline structure of the fibre (e.g. hydrocarbons).

The introduction of hydrophilic groups can also increase the substantivity of acrylic fibres for dyes. Epoxy compounds, urea and certain quaternary ammonium compounds have been cited in this connection [3].

## 2.3. Fibre extrusion in relation to the structure of acrylic fibres

### 2.3.1. Spinning systems

Effective solvents for polyacrylonitrile must break the intermolecular nitrile-nitrile attraction and hence highly polar aprotic compounds are used [2]. The principal solvent used is dimethyl formamide (used in both wet and dry spinning) followed by dimethyl acetamide. In general, wet spinning systems, employing aqueous solutions appear to be preferred [1–3].

Some of the principal advantages and limitations of wet spinning and dry spinning are summarized [32] in Table 2.

Table 2:

Parameter	Wet spinning	Dry spinning
Polymer concentration (%)	10–30	20–40
Range of solvents	Any	Only volatile
Number of filaments per position	Very high	Low
Take-up speed	< 100 m/min	About 1000 m/min
Drawing	Integrated	Separate
Most suitable product	Tow/staple or coarse fibres	Filament yarn and fine fibres
Solvent recovery	Easy and cheap	Expensive and complicated
Heat input in spinning	Low	Very high
Hazard	Toxic	Toxic and explosive

Fibres produced via dry spinning generally have kidney or dogbone shaped fibre cross-sections, while wet spun fibres have roughly circular cross-sections. Accordingly dry-spun fibres have a better cover, good lustre, softer handle and better soil-hiding properties [1–3]. While the fibres are almost homogeneous in cross-section a severe disadvantage from the viewpoint of subsequent coloration processes is the almost negligible internal surface, for in dry spinning the apparent density of the filament is inversely proportional to the amount of residual solvent present in the filament when it leaves the spinning chamber [33].

In wet spinning the extrusion speed of the polymer solution into the coagulation bath is limited by the breakage of freshly coagulated filaments as a result of the stresses from the higher drag forces involved [1, 2, 34]. In the coagulation process the precipitant molecules are generally less bulky than the polymer solvent molecules so that the precipitant penetrates more rapidly into the extruded filaments than the solvent can diffuse outwards. Thus microvoids are produced in the fibre structure which lead to a more heterogeneous structure than in dry spinning. The formation of voids in wet spinning is thus controlled by skin formation and the solvent diffusion rate which ultimately depends upon the type of polymer and solvent used, the coagulation conditions and the presence of surfactants [1, 2, 32–34].

Void formation in acrylic fibres is considered to be an important factor for coloration processes, and significant differences in fibre dyeability are apparent between fibres produced via the wet-spun or dry-spun routes. Thus surface area measurements on wet-spun fibres [33] have given values in the range of 200–300 m<sup>2</sup>/g, while the dry-spun fibres give values of less than 1 m<sup>2</sup>/g.

Dry-jet-wet spinning processes which combine both dry and wet spinning by extrusion into air or an inert

gas followed by passage through a coagulating bath have been discussed [35, 36] and attempts to improve the speed of production and also the physical and mechanical properties of the drawn fibres have been made at spinning speeds in excess of 200 m/min. Current research work at Leeds University into dry-jet-wet spinning has evaluated the effects of some process parameters upon the physical properties of the fibres with interesting results [32].

### 2.3.2. Structure formation in acrylic fibres

It has been concluded [27, 33] that the general development of fibre structure in a wet-spun fibre follows the sequence:

- (i) freshly coagulated fibre-unoriented fibre network, permeable to liquids and gases, area ratio 2.0 or higher, surface area typically 100 m<sup>2</sup>/g.
- (ii) Stretched uncollapsed fibre-oriented fibrillar network, permeable to liquids and gases, area ratio 2.0 or higher, surface area at least 50 m<sup>2</sup>/g, increasing with stretch ratio, bulk density higher than unoriented fibre.
- (iii) Dried collapsed fibre-oriented fibrillar network without residual pores, area ratio 1.0.

Dry-spun fibre at the tower exit does not have a readily distinguishable fibrillar structure, the area ratio is low and usually less than 1.5 and the internal surface area is not measurable. The initial differences between dry-spun and wet-spun fibres are reduced when unoriented dry-spun fibres are stretched, for an oriented fibrillar structure indistinguishable from stretched wet-spun fibres develops. This change in the apparent morphology is accompanied by a loss in density and the establishment of a measurable surface area. The development of a coarse fibrillar structure is evident in electron microscopical examination of filaments which have been broken in torsion [27, 37] or subjected to special peeling techniques [38].

The net result of the fibrillar structure and the nature of the coagulation process is thus the development of a microporous structure. Clearly the spatial arrangement, size and distribution of the pores and their modification by physical, chemical, mechanical and thermal treatments are of importance in determining the diffusion of dyes and other reagents within the fibre structure. In a series of very interesting papers, *Sotton et al.* [39–43] have elegantly demonstrated the presence of radial cracks and fine micropores using optical or electron microscopical examination of fibres treated to produce the deposition of silver sulphide in the fibres. Optical microscopical examination of fibre cross-sections reveals significant differences between wet-spun, dry-spun and bicomponent acrylic fibres [40]. Generally the porous fraction revealed is made up of radial diffusion paths which may or may not be associated with a peripheral distribution of fine micropores. It is probable that these radial paths are related to the

manner in which the solvent was removed from the polymer solution during the spinning process.

Two observations are of particular interest [40]. Especially for wet-spun samples it appears that close to the surface the radial paths in numerous places split the skin and cuticle i.e. the first portions to become coagulated on the interface between the spinning bath and the polymer solution. Secondly the radial paths always originate from microlobes or faults which are visible on the surface and are probably caused by minor imperfections in the spinneret holes. In between these perforations more drastic swelling reveals a very great number of isolated fine microvoids inside the fibre skin.

Sotton et al. have recorded the subtle changes in this pore structure as a result of treatments in dry heat under an inert gas (nitrogen) and in saturated steam with fibres held either at constant length or in the relaxed state [39, 40]. Dry heat treatments strongly affect the spatial distribution of the porous zones but saturated steam treatments up to 140°C do not appear to affect it. Above 140°C the saturated steam treatment eliminates the initial porosity but leaves many fine micropores which are localized in the periphery of the fibres i.e. a skin effect.

In dyeing tests with two cationic dyes the rate of dyeing and the substantivity of these «skin effect» fibres are greatly increased but they are more or less decreased for the dry heated fibres [41]. The higher the temperature of the wet treatments, the greater the dye uptake of the fibres, but in the case of dry heated fibres a slight decrease in dye uptake is observed. The slope of the kinetic curves for these samples changes specifically after ten minutes of dyeing. This change is often very pronounced, and proposals were advanced to interpret the changes observed [41]. The porous structure of an acrylic fibre treated in a mixture of solvent-cosolvent (perchloroethylene-dimethyl sulphoxide) at 100°C is the same as that obtained by a hydrothermal treatment at high temperature [41]. Dramatic changes were also observed in fibres subjected to mechanical fatigue (10,000 extensions), and to thermomechanical fatigue [42-43].

#### 2.4. Early attempts to dye acrylic fibres

Fibres made from 100% polyacrylonitrile are difficult to dye [44] because of the lack of affinity for dyes and the high glass transition temperature (104°C). Orlon fibres were modified to include acidic end groups, while basic groups were introduced into Acrilan fibres through copolymerization with vinyl pyridine etc. conferring dyeability with acid dyes [45]. Copolymerization with other neutral comonomers created a more open structure and a lower glass transition temperature leading to a greater dyeability with disperse dyes and in some instances an affinity for direct, vat, sulphur and azoic dyes [1, 2, 46].

In summary then, around 1957 it would appear that

Acrilan could be dyed with selected dyes from the following classes-disperse, basic, neutral premetallised, acid premetallised, acid, chrome, soluble sulphur, vat, vat ester and azoic dyes [46, 47]. Orlon, Courtele, Acrilan 16 and Dralon were dyeable only with disperse, basic and vat dyes and with acid dyes by the cuprous-ion technique [46, 48-51].

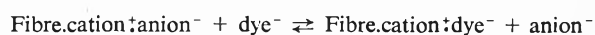
In the cuprous-ion technique 1-2% of cupric sulphate (o.w.f.) was added to the dyebath, followed by half this weight of reducing agent and finally the acid dye [52-54]. Various reducing agents were suggested [46] e.g. zinc sulphoxylate formaldehyde, hydroxylamine sulphate, and even metallic copper was used which formed the basis of the original Sandocryl process (Sandoz) [55, 56]. On boiling the liquor, the cupric ions were reduced to cuprous ions which were rapidly absorbed by the acrylic fibre.



For homopolymer fibres a plot of the copper concentration in the fibre ( $\text{Cu}_f$ )<sup>2</sup> against copper in the bath ( $\text{Cu}_s$ ) gave a linear relation [59] suggesting that moderately strong coordination complex formation between the cuprous-ions and the nitrile groups occurred, viz.



Thus the absorption of the metallic cation led to the exchange of a simple neutralizing anion for a dye anion from the dyebath.



The metallic copper process generated cuprous ions more slowly making it easier to produce level dyeings. There was always the possibility of reduction of azo dyes with reducing agents leading to duller colours [57, 58] and the practical details of the cuprous-ion technique generated great interest, as evidenced from the number of publications concerned with this method [52-59].

However, difficulties in application led to a revival of interest in the commercial development of basified acrylic fibres. Meanwhile the discovery of cationic dyes with improved light fastness on acrylic fibres finally stimulated intense research and development effort which has culminated in cationic dyes being the major class of dyes used for acrylic fibres. There is no doubt that the broad gamut of brilliant colours coupled with high light and wash fastness has contributed to the emergence of acrylic fibres as a major generic class. Disperse dyes are now the only other class of dyes of importance for acrylics and are used less frequently as improvements in methods for levelling cationic dyes continue to emerge.

### 3. Cationic dyes on acrylic fibres

#### 3.1. Classification of cationic dyes

A basic dye is defined as 'a cationic dye characterized by its substantivity for the acidic types of acrylic fibre and for tannin-mordanted cotton' [60]. However in this paper these will be referred to as cationic dyes as these are defined [60] as dyes that dissociate in aqueous solution to give a positively charged coloured ion (cation). The first synthetic dye from coal tar, Perkin's Mauveine, was a cationic dye and many such dyes based on acridine, azine, oxazine, thiazine, azo, triaryl-methane and xanthen chromophores were prepared for use on natural fibres [61].

While cationic dyes have always been characterized by their brilliant colours their general low light fastness almost caused their demise as a class of dyes and mitigated strongly against their use except for brilliant colours on silk [62]. However, in 1952 Du Pont's Basic Yellow OL became the prototype for the later developed Sevron range with improved light fastness on acrylic fibres [63]. The revival of the Astrazone range by Bayer and the production of new ranges of cationic dyes by other companies led to the introduction of some 80 new cationic dyes within a decade, of which 50 were claimed to be chemically different [62]. The production of deep dyeings of superior fastness using cationic dyes has been a major factor in the continuing expansion in acrylic fibre production.

The fastness to light of modern cationic dyes on acrylic fibres is extremely good, even in pale depths. The reasons for the high light fastness of such dyes on acrylic fibres, rather than on other classes of fibre, are complex and systematic studies on homologous series of compounds are rarely encountered. Correlations between dye structure and light fastness have however been the subject of a few studies, and some general conclusions have been formulated [62].

In cationic dyes the positive charge is associated with the chromophore part of the molecule [4, 64]. The accompanying anion is believed to have little effect on the dyeing properties but is often important because of its influence on the solubility characteristics of a dye and the ability to isolate a pure dye [4]. *Baer* [4] has divided cationic dyes into three distinct classes.

##### 3.1.1. Pendant cation (non-resonating charge)

These dyes are similar in structure to disperse dyes except that a cationic charge has been added, insulated from the chromophore, enabling the dye to be adsorbed by fibres containing acidic dye sites like acrylic fibres. The colour, strength and fastness properties are generally similar to the disperse dyes and have been designed to give high light fastness. However, these dyes are not as brilliant or tinctorially strong as, for example, triarylmethane derivatives.

The cationic function is generally a substituted quaternary ammonium salt because this is easy to prepare and stable over a broad pH range, but sulphonium,

hydrazinium and thiuronium salts are known derivatives. Typical examples are shown in Fig. 1.

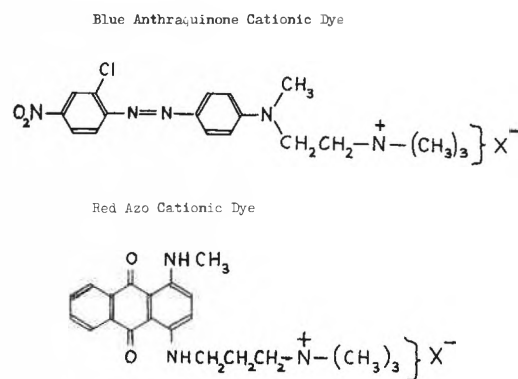
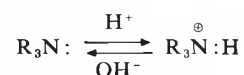


Fig. 1: Localized charge cationic dyes

3.1.2. Delocalized positive charge (resonating charge)  
This class of cationic dyes yields dyes which are generally the brightest and strongest tinctorially and include modified oxazine, triarylmethane, azacyanine, polymethine and polyazamethine types. Here the positive charge in the molecule participates in the chromophoric system but many delocalized (or distributed) dyes are either too fugitive to light or do not possess sufficient stability to hydrolysis for application to acrylic fibres.

##### 3.1.3. Amine salts (cation formed by protonation under acidic conditions)

Cationic dyes that develop a positive charge under acidic conditions are suitable for dyeing acrylic fibres because the latter are normally dyed within the pH range 4–5.5. Under neutral or alkaline conditions this class of dyes behaves more like disperse dyes, since an equilibrium reaction occurs under normal dyebath conditions.



While good levelling properties are obtained, the disperse dye character often provides substantivity for fibres other than acrylics, leading to considerable staining of wool, nylon and polyester, where blends are to be dyed [4]. Pendant amino alkyl disperse dyes are the most important high light fastness group within this class of dyes.

It is to be noted that the excellent wash fastness of cationic dyes on acrylic fibres is due largely to the compact hydrophobic physicochemical structure of the fibre which requires higher temperatures for dyeing than are normally encountered in conventional washing cycles [4].

### 4. Mechanism of dyeing acrylic fibres with cationic dyes

The mechanism of the dyeing of acrylic fibres with

cationic dyes has been described in terms of an ion-exchange [65–69] or as a simple ion distribution [68]. *Glenz* and *Beckmann* [70–72] have proposed that the process can be considered in terms of three main steps:

- (i) Adsorption of dye on the fibre surface.
- (ii) Diffusion of dye from the surface into the fibre structure.
- (iii) Interaction of the dye with sites in the fibre.

As *Beckmann* has succinctly pointed out, the equilibrium position of step (i) and the rate of step (ii) collectively determine the rate of dyeing, while step (iii) influences the dyeing equilibrium [73]. These three steps will now be considered in more detail.

#### 4.1. Adsorption

The electrokinetic potential (zeta potential) which is established between the surface of an acrylic fibre in water is large and has been determined [74] to be  $-44$  mV for Orlon in 0.01 N KCl. In an aqueous dyebath containing cationic dye this negative charge attracts the positively charged dye cation to the surface of the fibre where adsorption occurs. The fibre gradually loses its negative potential at low concentrations of dye in the liquor (approx. 20 mg/l pure dye), and becomes slightly positive as a result of the accumulation of dye cations at the fibre surface [13, 70–73, 75]. The diffusion of the dye within the fibre structure leads to the potential becoming negative again and the cycle is then repeated.

Experimental studies by *Glenz* and *Beckmann* [70–72, 75] demonstrated that a further increase of the dye concentration in the liquor altered the potential only very slightly, indicating that the quantity of absorbed dye remains almost constant. *Beckmann* has however pointed out that other intermolecular forces other than electrostatic attraction may also be involved e.g. dispersion forces or dipole forces, so that in practice this dependence on the zeta potential may well be too simplistic [73]. Clearly the zeta potential for different acrylic fibres may well vary in magnitude according to the polymer composition while the forces of attraction will differ according to the nature of the chemical constitution of the dye where polar and stereochemical considerations could play an important role.

The extent of dye uptake is independent of the liquor: goods ratio, the rate of dyeing, and the temperature, when this is below the second-order transition temperature of the fibre [13]. The dye uptake is however dependent upon the pH of the dye liquor because of the competition effects between dye cations and hydrogen ions on neutralisation of the potential of the fibre surface while additionally the nature of the acrylic fibre and the basicity of the dye also exert effects [13]. The changes in the magnitude and sign of the electrokinetic potential with concentration of various electrolytes in which the cation and anion were systematically changed have been determined [70–72, 76]. Univalent

cations first increase the negative electrokinetic potential, but decline in value after reaching a maximum value. Divalent cations produced a slow decrease with increase in electrolyte concentration but trivalent ions such as aluminium even in small concentrations rapidly give rise to a charge exchange on the fibre surface. This confirms the law that the potential-reducing action of cations increases with their valency. Sodium sulphate in common with other electrolytes causes an initial increase in electrokinetic potential which gradually declines thus giving a peak in the curve against concentration [76]. When equimolar quantities of the chlorides of various metals were added to a cationic dye liquor, the retarding effect increased in the series sodium < potassium < caesium, but electrokinetic phenomena were not measured [73].

#### 4.2. The effect of dye concentration on the rate of dyeing of cationic dyes

The relationship between the rate of dyeing and dye concentration is complex although it is well-established that level dyeing is promoted by increase in dye concentration [13]. *Beckmann* has discussed the difficulties in some detail and proposed empirical relationships to explain the phenomena observed in the case of single dyes [71, 73] and for dye mixtures [72, 73]. However both adsorption and saturation phenomena complicate the situation and this dichotomy has so far precluded an integrated treatment.

An expression for the rate of dyeing  $V$  gave reasonable agreement [73] with experimental results viz.

$$V = a \left( C_1 + \frac{Z}{a} \right) (S - C_f)$$

where  $S$  is the dye concentration to saturate the fibre,

$C_f$  the dye concentration in the fibre

$C_1$  the dye concentration in solution

and  $\frac{Z}{a}$  is a measure of the influence of the zeta potential.

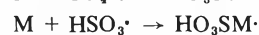
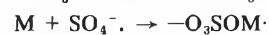
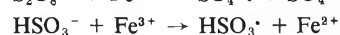
However  $S$ ,  $Z$  and  $a$  are dye-dependent and the equation is therefore not simple to use in practical situations.

However if the dyeing rate constant  $k$  is plotted against the initial dyebath concentration, where  $k = \frac{C_t}{t^{1/2}}$ , it has been shown that  $k$  increases rapidly in the initial stages and then remains nearly constant with further increases in concentration [13]. As a result the equilibrium exhaustion is attained rapidly when the initial dyebath concentration is low and, because of the high substantivity of cationic dyes, levelling problems occur particularly with pastel colours. At higher dyebath concentrations, although more dye is absorbed initially, the dye remaining in the bath is absorbed slowly and this may help in covering up any irregularities.

#### 4.3. Dye-fibre interactions and site mechanisms

The use of a potassium persulphate-sodium bisulphite redox catalyst system for polymerization results in the

introduction of sulphate and sulphonate groups at the ends of the polymer chains which impart substantivity for cationic dyes to the fibre [1, 13, 73, 78, 79].



where M = polyacrylonitrile chain.

The presence of such anionic groups has been confirmed using radioactive tracer studies with  $S^{35}$  labelled initiators [80] and by differential infra-red spectroscopy [81, 82]. The addition of small amounts of acrylic acid or alkyl hydrogen sulphate during polymerization or the hydrolysis of nitrile groups are other possible sources of acid groups in the fibre [83]. Early acrylic fibres contained only a limited number of the strongly acidic sulphate or sulphonate dye sites, which although conferring a high degree of substantivity for cationic dyes, precluded dyeing to heavy depths and caused difficulties in colour matching [13]. The use of acidic co-monomers containing weakly acid substituents e.g. carboxyl groups such as itaconic acid, however, solved these problems and the number and nature of the acidic groups in commercial acrylic fibres vary widely [13, 30, 31, 79]. In general, values between 50–150 m.eq/kg have been determined; strongly and weakly acid groups may be present in roughly equal proportions, or one of two types may predominate [79]. This is illustrated in Table 3.

The assumption was made in initial trials with cationic dyes that these were bound, as in a salt, to acid groups, although at the time the precise nature of the acidic component in the fibre was not known [48, 84, 85]. An acidic copolymer or an acidic hydrogen atom adjacent to the nitrile group were assumed to be involved [48, 85].

Table 3: Acid group content of acrylic fibres

Fibre	Acidic group content m.eq/kg	
	Strongly acid	Weakly acid
Acribel (Fabelta)	28	30
Acrilan 16 (Monsanto)	31	21
Beslan (Toyo Rayon)	70	44
Courtelle E (Courtaulds)	0	154
Dralon (Bayer)	48	53
Orlon 42 (Du Pont)	46	17

The first systematic study of the nature of the dye-fibre bond was reported by *Glenz and Beckmann* [70]. Equilibrium studies using ten cationic dyes applied at 80–100 °C established that Dralon absorbed approximately the same amount (37 m.moles/Kg of fibre) of each dye. This fact coupled with the shape of the measured equilibrium isotherms of dye absorption led them to conclude that the dyes were bound to a definite number of available acidic groups in the fibre, probably

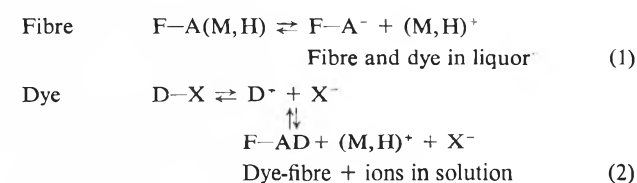
at the ends of the polymer chains. Using a special non-aqueous titration method with sodium hydroxide as well as quantitative studies on the adsorption of the free carbinol base of Malachite Green, *Glenz and Beckmann* thus estimated the acidic group content and found a fairly close degree of correlation between the maximum extent of dye sorption and the number of acidic groups in the fibre. The latter was in close agreement with the number of chain ends calculated from the molecular weight of the fibre [70].

Further evidence in favour of this mechanism is to be found in the work of *Vogel et al.* [86] on Orlon 42 who found that the sulphur content (0.09%) corresponded to the number of acidic groups present (32 m.moles/Kg). *Weltzien and Fester* [87] with improved techniques confirmed that Dralon and Orlon 42 contained  $-SO_3H$  groups at the chain ends capable of forming a bond with cationic dyes and the results of *Rosenbaum* [66] are in general agreement with this conclusion. Indeed cationic dyes have no substantivity for basically-polymerized acrylonitrile [88].

*Remington and Schroeder* [89] have pointed out that in the undyed fibre the acidic groups are neutralized by colourless cations, so that the fibre could be considered to act like an ion-exchange resin during dyeing, absorbing dye cations which displace colourless cations already in the fibre [79, 89]. The colourless cations are usually sodium [13, 79], but potassium, calcium and  $[(CH_3)_2NH_2]^+$  cations have also been found [90] in other commercial acrylic fibres, so that, as will be discussed later in relation to the uptake of cationic retarders, the different rates of desorption of the cations are important.

Removal of the colourless cations by an ion-exchange process yielded acid group contents equivalent to the *Langmuir* saturation values [79]. Further correlation was obtained by estimating acidic group content by determining the sulphur content and from calculations of the reciprocal of the number-average molecular weights. Further experiments on polymer-dye systems in which the polymer had first been freed of metallic cations demonstrated that addition of electrolytes caused a decrease in dye uptake, due to competition with the dye for acid groups in the polymer [79]. The practical use of this technique to promote levelling will be described in due course.

*Cegarra* [13] has proposed the following reaction scheme for the dyeing of acrylic fibres containing anionic (i.e. acidic) sites with cationic dyes.



where FA = acrylic fibre D = dye  
M = metallic cation (usually Na<sup>+</sup>) X = dye anion

Three important conclusions can therefore be derived:

(i) the number of dye sites depends on the number of acidic groups and on whether these groups are dissociated and accessible to enable interaction between the dye and the fibre to occur,

(ii) the dye must be dissociated for interaction to occur, and

(iii) factors which influence the degree of ionization of the fibre or of the dye will affect the dye uptake.

The amount of dye absorbed by acrylic fibres is often slightly higher than that expected from the number of acidic groups. This anomaly has been attributed to dissolution of a small amount of dye in the fibre [70, 91]. The work of *Sand* [67] confirmed the ionic interaction between cationic dyes and acrylic fibres but the affinity of 58.6 kJ.mole<sup>-1</sup> on Orlon 42 dyed at equilibrium was higher than would be expected, and it has been suggested that other forces must play a part in the interaction.

*Cegarra, Puente and Valldeperas* [92] attempted to establish whether a cationic dye combines first with the strongly acidic groups and afterwards with the weak acidic groups, or whether simultaneous combination occurs. However, it was concluded that a certain amount of dye was adsorbed by a solution mechanism and this factor precluded the clarification of the mode of interaction of the dye with specific sites. In equilibrium dyeings, possible hydrolysis of some of the acidic groups or of the dyes [93] may also be complicating factors. In addition, over dyeing i.e. sorption of dye in excess of the number of charged groups, by analogy with the over dyeing of acid dyes on nylon, may arise as a consequence of the high affinity of the dye [26].

The detailed examination of site mechanisms in acrylic fibres has usually implied at least a partial adherence to a simple *Langmuir* isotherm, but *Guion et al.* [69] have pointed out the need for caution in the interpretation of the data. Thus it was suggested that the differences observed between theory and experiment can be well outside experimental error. It was concluded that this situation could be accounted for by taking into account the sorption of the anions and also the ionization of the weakly acidic groups as well as the strong acidic groups in the fibre.

From the foregoing brief account it is clear that further systematic work is required to clarify the finer details concerning the site mechanisms of dyeing of cationic dyes on acrylic fibres.

#### 4.4. The effect of temperature and carriers on dye uptake

It has been demonstrated as a result of many studies [92, 95–100] that the glass-transition temperature  $T_g$  of an acrylic fibre plays a major role in controlling the rate of dye diffusion. At temperatures below the glass-transition temperature effectively little or no dyeing

occurs because of the very compact structure of the fibre.

*Rosenbaum* [95] explained this marked temperature-dependence in terms of the free volume theory and *Aharoni* [101] also concluded that above  $T_g$  the free volume would be expected to markedly increase as a result of the greatly increased segmental mobility of the polymer chain molecules. Hence, above  $T_g$  dye penetration occurs and from the Arrhenius equation the expected relation between the apparent coefficient  $D_a$  and the absolute temperature  $T$  [102] is given by

$$D_a = D_0 e^{-E/RT}$$

$$\text{Thus } \log_{10} D_a = \log_{10} D_0 - \frac{0.4343 E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

where  $D_0$  is a constant,  $E$  is the apparent activation energy of diffusion and  $R$  is the gas constant.

However the plot of  $\log D$  versus  $1/T$  was shown by *Rosenbaum* not to be linear, as expected, but increasing values of  $E$  were obtained with decreasing temperature [95]. The deviation from linearity was described in terms of the free volume theory of polymers. The diffusion coefficient has been shown to depend upon the site content of the acrylic fibre, for the values of  $D_a$  were found [103] to decrease with decreasing site content when a series of polymers with varying site contents were dyed at 95°C.

The significance of these results has been pointed out by *Asquith et al.* [100, 103] who assert that an important factor that must be taken into account is the change in the number of dye sites accessible to dye molecules with increase in temperature in the range 25–100°C studied by *Rosenbaum*. Thus above  $T_g$  all or nearly all of the acidic sites are accessible and the number of sites should correspond to the saturation value  $S$  of the fibre. Hence specific values of  $D_a$  can be obtained above  $T_g$  but below  $T_g$  the number of accessible sites is considerably reduced. Thus measurements of the equilibrium adsorption isotherms at various temperatures for a cationic dye on Acrilan were carried out [103] utilizing the *Langmuir* equation in the form

$$\frac{D_a}{D_0} = Kn - KD_0 = K(n - D_0)$$

where  $D_a$ ,  $D_0$  are the dye concentrations in the fibre and in the bath respectively,  $K$  is a constant and  $n$  is the number of sites accessible for dyeing. From this equation a plot of  $D_a/D_0$  against  $D_0$  should yield a linear relation giving an intercept on the  $D_0$  axis on  $n$ . Above  $T_g$ ,  $n$  is at the maximum value and should be approximately constant so that  $n_{\max} = S$ , the saturation value of the fibre. For the Acrilan sample used,  $n$  was approximately constant above 85°C and this could be regarded as the dyeing transition temperature. A re-examination of *Rosenbaum's* experimental results above 85°C yielded the expected direct relationship [103].

The diffusion of cationic dyes can thus be best explained in terms of segmental mobility and *Rosenbaum* [95, 106] fitted both the diffusion data and the change in the physical properties of the fibres with temperature to the *Williams, Landel and Ferry* (WLF) equation [107]

$$\text{Log} \frac{D_T}{D_{T_g}} = \log \frac{1}{a_T} = \frac{A(T-T_g)}{B+(T-T_g)}$$

where  $A$  and  $B$  are constants  
 $T$  = ambient temperature  
 $T_g$  = glass-transition temperature.

According to this equation the diffusion of dye is governed by  $T-T_g$  only and therefore the rate of diffusion may be increased either by raising  $T$  or by decreasing  $T_g$ , or both. In this way *Ingamells* et al. [98, 99] have strikingly demonstrated that the action of carriers function by effectively lowering the glass-transition temperature and that this has the same effect on the rate of dye diffusion as an increase in temperature of the dyebath. An important distinction drawn by *Ingamells* [108, 109] is that it can be shown that compounds that are most effective in lowering the glass-transition temperature are least effective in causing fibre swelling. This has ruled out fibre swelling as the most likely cause of increased rate of dye diffusion in acrylic fibres as a result of chemical treatments.

It has been strikingly demonstrated [110] that the solubility parameter concept may be utilized to show that the greater the intensity of the polar interactions between the carrier molecules, the greater are both the reduction in  $T_g$  of the fibre and the increase in the diffusion coefficient caused by the carrier. This has been demonstrated not only for aqueous dyebath conditions but also for benzyl alcohol/perchloroethylene systems [98, 110, 111].

An interesting result of viscoelastic studies on Acrilan film in air and in solutions suggests that in fact the position in thermodynamic terms is more complex [100]. Transition temperatures of  $T_1 = 57^\circ\text{C}$  and  $T_2 = 84^\circ\text{C}$  were reported in water and  $56^\circ\text{C}$  and  $110^\circ\text{C}$  respectively in air. *Gur-Arieh* and *Ingamells* [99] have reported values of  $56^\circ\text{C}$  for Acrilan in water and  $90^\circ\text{C}$  in air. The transition temperature  $T_2$  ( $84^\circ\text{C}$ ) appears to be the important transition for normal dyeing, but from the dynamic modulus curve it was considered [100] that the  $T_1$  transition, though playing no important role in dyeing, corresponded to the definition of the glass-transition temperature in the true thermodynamic sense.

The use of *p*-nitrophenol (15 g/l) reduced the activation energy of dyeing from 259.6 to 163.3 kJ.mole<sup>-1</sup>, and a transition temperature of  $57^\circ\text{C}$  was observed using this compound compared with  $83^\circ\text{C}$  in a conventional dyebath. It was considered [100] that the use of such dyeing assistants could effectively open up the fibre structure at temperatures below  $T_2$  and allow the transition  $T_1$  to come into play. Fibre swelling was shown again to be unimportant, but *p*-nitrophenol

may exert an additional influence by acting on the dye molecules in solution, breaking down aggregates and enabling the smaller dye particles to penetrate the relatively low free volume which exists between temperatures of  $T_1$  and  $T_2$  [100]. It is to be hoped that further experimental work will help to clarify this complex situation and shed more light on the effects of temperature and carriers on the fibre structure.

#### 4.5. The relationship between dye sites and saturation

The dyeing of cationic dyes proceeds by the sodium, potassium, hydrogen or other cations present in the fibre being replaced by dye cations [13, 79, 89, 90]. Equilibrium studies have suggested that the dye concentrations in the fibre ( $C_F$ ) and in the dyebath ( $C_S$ ) appear to follow a *Langmuir* isotherm with pronounced saturation and high affinity [65, 70-75, 79, 86]. Stoichiometric considerations have established that the maximum number of dye cations absorbed is equal to the number of accessible anionic sites in the fibre [70-72, 90].

From this work, constants, characteristic of dyes and fibres have been introduced. The number of dye sites available per unit weight of the fibre has thus been termed the Fibre Saturation Value [73]. This is determined [112] as that quantity of pure hypothetical dye of molecular weight 400 (calculated as % o.w.f.) which yields 90% dyebath exhaustion when applied for 4 h. at  $100^\circ\text{C}$ , pH 4.5, liquor : goods ratio 100 : 1. The fibre saturation value  $S_F$  has also been similarly applied [113] where  $A = 1.1 S_F$ . Thus the quantities ( $p$ ) of commercial dyes that may be transformed into molar units of  $A$  give the values of the Dye Saturation Factor ( $f$ ) which decrease for a given dye with increase in diluent concentration. This is an important practical consideration for  $f$  may vary for different commercial dyes of the same chemical constitution. The value of  $A$  is sensibly independent of liquor range and temperature under normal dyeing conditions [79] but increases slightly with increasing pH except for acrylic fibres containing weak acidic sites e.g. carboxyl, where there is a significant increase in the value of  $A$ .

The relative saturation  $S_{rel}$  defined from

$$S_{rel} = \frac{\sum pf}{A}$$

is the ratio of the number of cations in the system to the number of dye sites in the fibre [113]. Clearly cationic retarders with affinities similar to cationic dyes must be included in the term  $\sum pf$  and this will be discussed at a later stage.

#### 4.6. Relative affinity of cationic dyes

The affinity of cationic dyes for acrylic fibres is important because of its influence upon equilibrium exhaustion, blocking effects in dye mixtures, the use of electrolytes and retarders, and also on the migration and

levelling characteristics of the dyes [86]. Absolute affinities are difficult to determine. Accordingly the concept of Relative Affinities ( $A_r$ ) has been widely applied [73, 113].  $A_r$  values are comparative values, determined from equilibrium exhaustion of the dye in the presence of a standard dye or cationic retarder for which  $A_r$  is assumed to be unity [114, 115].

As *Beckmann* [113] has pointed out, different dye makers have used different rating scales and standards so that the  $A_r$  values are not directly comparable. Interrelation between scales is possible however for dyes of identical chemical constitution (i.e. C.I. number) as  $A_r$  is not affected by the presence of diluents.

It has been demonstrated that a high  $A_r$  value corresponds to low dye migrating power so that such dyes are influenced less by other cationic dyes, cationic retarders or electrolytes. However they are influenced more strongly by anionic retarders than are dyes of lower  $A_r$  values [114, 115].

#### 4.7. Causes of unevenness in acrylic fibre dyeing

The essential stage in the dyeing of acrylic fibres with cationic dyes is salt formation. As this is almost irreversible the wet fastness properties are very high, but the migration and levelling performance of the dyes is poor [116]. Because of this fact recourse has to be made to controlling the rate of adsorption of the dye, for the comparatively rapid rates of diffusion of dyes at around the glass-transition temperature  $T_g$  combined with the increased accessibility of the anionic sites can lead to uneven dyeing if suitable precautions are not observed.

Three fundamental causes of uneven exhaustion have been cited [116], namely:

- (i) Differences in the physicochemical structure of the fibre.
- (ii) Temperature differences in the dyebath.
- (iii) Concentration differences in the dyebath.

By appropriate control procedures the fibre producer endeavours to minimise differences in fibre dyeability, but this is a difficult task because of the complexities of fibre manufacture. From the practical dyeing viewpoint considerable research and development work has been directed to the control of temperature and concentration differences in the dyebath [26, 116–118]. The latter has generally been achieved by:

- (i) pH control
- (ii) addition of electrolyte
- and particularly by (iii) the use of retarding agents.

The levelling effects of both pH control and additions of electrolyte are limited by the fibre type and the dye selection, so that in practice temperature control [117, 118, 119–121] and the addition of retarders [26, 113, 117, 122, 123] are of the greatest practical benefit. In addition the efficiency of liquor circulation exerts effects on migration and levelling [13].

Because of the very high activation energy of dyeing for cationic dyes ( $\sim 293$  kJ.mole<sup>-1</sup>) temperature differences within the dyebath can have a very marked influence on the rate of dyeing [95, 114, 115, 124]. A temperature change of only 1°C can increase the rate of dyeing by 30% [97]. For this reason, dyemakers evolved constant temperature dyeing systems in which the material was rapidly raised to the requisite constant temperature for the fibre and dye selection in use and the dyes added at the dyeing temperature [117]. In this manner differences in dyeing rate, as a result of adding the dye at low temperatures and then following a time-temperature profile involving a single or multistage rate of temperature rise, were avoided. Thus, *Herbulot* [118] showed that better levelness could be obtained at a constant temperature as the absorption curve shows a gradual and regular rise. In conventional dyeing machines temperature fluctuations in the material can occur in different parts of the machine as the temperature is raised at a constant rate, since the distribution of heat throughout the machine is not instantaneous.

#### 4.8. Migration of cationic dyes

In a series of levelling trials on C.I. Basic Blue 54 (a high affinity dye) *Zimmerman* and *Cate* [125] demonstrated that the levelness increased rapidly with increasing concentration up to 40% (o.w.f.) sodium sulphate and thereafter increased at a much slower rate. Sodium sulphate has thus been used [73, 126–128] to aid migration particularly at temperatures around 110°C in the dyeing of loose stock or slubbing [128]. However *Cegarra* [13, 129] from a statistical analysis of the effect of temperature (105–120°C), time (30–60 min), pH (4–5) and electrolytes (5–15% o.w.f.) on the migration of several dyes on Ultrapan continuous filament has shown that temperature is the most important variable in controlling migration. The time of dyeing had some effect but except with one particular dye, electrolyte had little influence while pH had no effect on migration.

With cationic dyes of low substantivity migration does occur [73, 86] and is important, but normally migration is only slight at the temperatures normally employed. As a result careful control of temperature and the use of retarders are normally advocated to control the rate of dyeing in order to obtain level results [13, 73]. In continuous filaments where the fibre substantivity may vary along the fibre length difficulties have sometimes been experienced and it becomes essential to utilize the migration properties of the dyes [13, 73].

#### 4.9. The effect of pH on cationic dye uptake

A detailed study of the equilibrium adsorption of cationic dye by three experimental copolymers has been conducted by *Balmforth*, *Bowers* and *Guion* [79]. With an acrylonitrile-vinyl acetate copolymer made with a redox catalyst little change was observed in the normal pH range employed for dyeing acrylic fibres

(pH 4–5.5). However above pH 6 a marked increase in adsorption is noted. Thus a change in equilibrium adsorption at finite dyebath concentration would be reflected in a change in the slope of the *Langmuir* isotherm. Little or no change in the intercepts of the *Langmuir* isotherms measured at infinite dyebath concentration at different pH values would be expected on the assumption of a considerable difference in affinity between hydrogen ions and dye cations for the polymer.

This however was shown not to be the case, for the *Langmuir* intercepts are pH-dependent. *Balmforth et al.* [79] resolved this dichotomy by a refined potentiometric titration technique which demonstrated the presence, and indicated the amount, of at least two types of acid groups in polymers made with redox catalysts, corresponding to weak and strong acid groups respectively. The ionisation constant and the structure of the weak acid groups were conjectured to be similar to that of carboxylic acids. An interesting observation was that a polymer catalysed with azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) contained no acidic groups and did not absorb cationic dyes. This was taken as evidence that although non-coulombic attraction between the nitrile groups in the polymer and the dye cations could contribute in a large measure to the high affinity of basic dyes for acrylic polymers [19, 130], this in itself did not appear sufficient for adsorption to take place.

The introduction of only 1% methacrylic acid, or of acrylic acid, by copolymerization [79] resulted in a dramatic increase in dye adsorption, particularly at high pH values, although changes are also evident below pH 6. The introduction of strong acid groups by copolymerization of sodium styrene sulphonate does not however alter the nature of the response to pH changes, but merely causes a general increase in dye adsorption throughout the pH range studied.

Commercial acrylic fibres from different origins exhibited very similar behaviour, potentiometric titration indicating the presence of a mixture of weak and strong acid groups in various proportions [79]. The former type dissociate more readily so that the most marked pH response was that of Courtelles E (Courtaulds) which appeared to contain a very large number of weak acid groups (154 m.eq/Kg) and no strong acid groups. Thus the dye adsorption dependence on pH of the latter is very marked below pH 7. However in no sample of polymer or fibre studied was the dye adsorption, even at high pH, found to exceed the total number of acid groups present [79]. Accordingly it was concluded that dye adsorption could be adequately described by the *Langmuir* equation, provided suitable modification was made for the effects introduced by the presence of the two types of dye-sites present and also for the desorption of cations initially present in the fibre.

The effect of pH is not only greater on equilibrium dye adsorption on fibres which contain weak acidic groups, but is also clearly seen in kinetic studies within the pH range 4–5.5 normally used in practice because of the instability of cationic dyes [13]. Thus the rate of dyeing increases more markedly with Courtelles LC, which contains weak acidic groups only, than with Leacril 16, which contains both weak and strong acidic groups. From the foregoing discussion it is clear that attempts to control the rate of dyeing in order to achieve levelness and reproducibility are only successful with those fibres which contain weak acidic groups. However in practice the use of electrolytes, retarders and the control of temperature are widely employed for this purpose [73].

#### 4.10. The effect of electrolytes

The rate of dyeing of cationic dyes is reduced by the addition of electrolytes like sodium sulphate to the dyebath [73, 126, 127, 131]. The more mobile sodium cations are considered to be preferentially absorbed by the fibre and subsequently displaced by the dye cations [13, 73]. The additions of electrolytes also reduce the negative electrokinetic potential of the fibres which in turn decreases the rate of dyeing [70, 73]. Additions of sodium sulphate thus have a levelling effect on dyeing acrylic fibres with cationic dyes, but also affect the dyeing equilibrium [131]. Other compounds such as sodium chlorate have also been suggested [132], but in practice most dye manufacturers recommend the use of sodium sulphate [13]. 10% Sodium sulphate is a moderate retarder [13, 73, 133] and such additions have enabled a reduction of 20–30% in the amount of organic-based retarder required to be achieved [73]. The most lucid account of the retarding effects of different concentrations of selected inorganic cations and anions is to be found in the systematic studies by *Bonche* [134, 135]. The major effects were attributed to the action of the cations in the order potassium > sodium > lithium > aluminium. The smaller size of the hydrated potassium cation resulted in a lower approach distance and a higher diffusion coefficient. The sodium ion with a higher ionic volume and being less electro-positive is thus less effective in retarding dye uptake. The retarding effect was independent of the ionic charge on the cation, but was considered to depend primarily on the following parameters, in decreasing order of effectiveness

- (i) Mechanical obstruction of the fibre pores.
- (ii) Reduction in the zeta potential at the fibre surface in the early stages of dyeing, by adsorption of inorganic cations.
- (iii) Ionic interaction with the acidic groups present in the fibre substrate.

The action of the anions is of less importance [133], the retarding effect [135] decreasing in the order



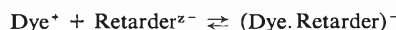
It is however important to appreciate that the effectiveness of electrolytes in retarding cationic dye uptake decreases with increase in temperature and in addition the retarding effect is greatest with fibres containing weak anionic groups e.g. Courtelle [13]. For these and other reasons considerable research and development efforts have been directed towards the application of organic-based retarders in order to achieve level dyeings on acrylic materials.

Apart from retarding the rate of dyeing, the equilibrium adsorption of dye is reduced because of the competitive effects of the cations and anions of the electrolyte with those of cationic dye. This is also clearly demonstrated in the results of *Balmforth, Bowers and Guion* [79].

#### 4.11. The action of retarders

##### 4.11.1. Anionic retarders

*Kellett* [128, 136] and *Leddy* [137] have discussed the action of anionic retarders for the dyeing of cationic dyes on Orlon 42 and Acrilan 16, and much useful information is summarised elsewhere by *Beckmann* [113]. It was demonstrated that Maxilon (Gy) dyes in the presence of an anionic auxiliary (Irgasol DA) and a nonionic auxiliary (Tinegal NA) could give level dyeings, the principle depending on the ability of the anionic compound, which contained sulphonic groups, to interact with the cationic dyes forming addition compounds which have little or no affinity for the fibre [64, 73, 113, 124, 128, 136–138] viz.



Provided the retarder anion contains two or more sulphonic acid groups the 1:1 addition compound retains some solubility [73, 75, 139–142], the function of the nonionic auxiliary being to aid keeping the cationic-anionic complex, i.e. the addition compound, in a suitable state of dispersion [128, 137]. The addition compounds formed by anionic retarders based on sodium dinaphthylmethane sulphonates do not enter the fibre so that the rate-controlling reaction is shifted from the fibre or the fibre surface to the dyebath [64]. However *Takaoka* and *Seki* [124] have suggested that the retarding effect increases with an increase in the hydrophobic character of the anionic auxiliaries used in their study (polyoxyethylene alkyl[aryl]sulphates) and Irgasol DA. In addition diffusion within the fibre was still the rate-determining step, since only free dye, and not the anionic retarder-cationic dye complex, diffused.

At temperatures below the boil the complex is very loosely bonded to the fibre, thereby permitting some migration or levelling on the surface of the material. As the temperature rises, this evenly distributed loose complex breaks down, allowing the cationic dyes to accumulate at the fibre surface and diffuse into the fibre [113, 128, 136, 137]. The concentration of free dye cations falls well below the value required for

saturation of the fibre surface so that dyeing does not proceed from a saturated surface-layer [113]. In addition the rate of dyeing and equilibrium exhaustion is reduced, the effect being largely dependent upon the dyes used. With dyes of high affinity the equilibrium is in favour of complex formation so that the compatibility values of the dyes are changed, enabling dyes whose rates of dyeing are normally different to be absorbed at about the same rate [73, 113]. In practice to prevent precipitation a surplus of the anionic retarder is used together with nonionic auxiliary [73, 137], and the many other considerations in the selection and use of retarders have been discussed in detail elsewhere [113, 138–142].

##### 4.11.2. Cationic retarders

Cationic retarders have been very widely used to promote level dyeing of acrylic fibres and the practical details have been discussed in many papers [48, 50, 64, 73, 77, 116, 117, 123, 126–128, 131, 138, 139, 143–150]. Cationic retarders are water-soluble organic compounds which, in water, form colourless cations with an affinity for the fibre [73, 113]. These cations thus compete with the dye cations for the anionic dye sites within the fibre and at the fibre surface. Their action is twofold. Firstly they decrease the rate of exhaustion by reducing the dye concentration gradient effective for diffusion and secondly they increase the total number of cations effective for relative saturation [113]. The amount of retarder used however must be carefully calculated for each dyeing in order to avoid problems due to "oversaturation" or "blocking" and the suppliers of cationic retarders provide the necessary information to simplify the calculations involved.

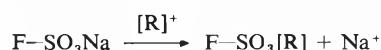
As *Beckmann* [113] has discussed, the rate of exhaustion can be brought about more cheaply by appropriate temperature control. However the temperature affects only the apparent diffusion rate of dye in the fibre,  $D_{app}$ , but the concentration gradient and the relative saturation values are unaffected. With cationic retarders the converse is true, with  $D_{app}$  remaining unchanged, while in contrast to the anionic retarder system there is no direct interaction with the dye so that the compatibility values of cationic dyes are unaffected. In pale dyeings adsorption is rapid and cationic retarders are essential to improve levelness, as temperature control is ineffective. As the value of  $S_{rel}$  is increased, the migration of cationic dyes is also improved.

In chemical terms, cationic retarders have been based [146] on quaternary ammonium salts with long aliphatic chains and also aromatic groups which determine the affinity [77, 113, 145, 148]. Compounds based on alkylpyridinium salts, imidazole and imidazolium salts, alkyldiamines, alkylpolyamines, sulphonium and phosphonium derivatives have also been reported [144]. Structure-activity relationships have been studied for a number of retarder systems [77, 124, 145, 148]. *Cohen*

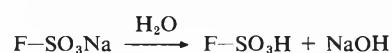
and Endler [148] in a study of long chain amines and their derivatives for the Orlon/Sevron Green B system (C.I. Basic Green 3, Du Pont) concluded that both unsaturation and the nature of the anion had little effect. The effectiveness of retardation varied inversely with the molecular weight of the quaternizing compound while there was a progressive increase in the induction period of very low dyeing rate taking place with increase in chain length from  $C_{10}$  to  $C_{16}$ . In another study it was demonstrated [124] that the cationic retarders had higher diffusion coefficients in the fibre than the dyes, with a smaller activation energy of diffusion. The retarders were thus absorbed at lower temperatures (65–70°C) than the dyes (80–85°C), the retarding effect depending on the correlation between the relative affinity of the dyes and that of the retarders.

Increase in chain length was shown to be important in the work of Heimann and Feichtmayr [77] and strikingly demonstrated by Schiffner and Borrmeyer [145] for alkyl pyridinium compounds and alkoxy-carbonyl-methylpyridinium chlorides. For compounds of chain length  $C_{8-18}$ , increase in chain length increased the retarding effect and decreased the exhaustion of the dyebath. Further quantification of this relationship is exemplified by a study of the compatibility behaviour of various cationic retarders to which a  $C_R$  value was assigned, on similar principles to the compatibility classification of cationic dyes [149]. The results have clearly demonstrated that as the chain length increases the  $C_R$  values increase. However for future work the influence of such factors as conformational mobility, solubility, shielding of charge by substituents and electronegativity of chain substituents on the compatibility behaviour and retarding effect of cationic retarders remain, as yet, unexplored.

Analytical studies enabling the simultaneous exhaustion of cationic retarders and cationic dyes to be determined have been carried out using a titration-spectrophotometric method [125] and in an elegant fashion using atomic absorption analysis [90]. In the latter paper the ion-exchange mechanism for the dyeing of cationic dyes was corroborated by measuring the dye sorption and correlating the values with the desorption of the cations (41 m.eq/kg  $Na^+$ , 5 m.eq/kg  $K^+$ , 3 m.eq/kg  $Ca^{2+}$ , 1 m.eq/kg  $[(CH_3)_2NH_2]^+$ ) present in the fibre. Apart from the reaction

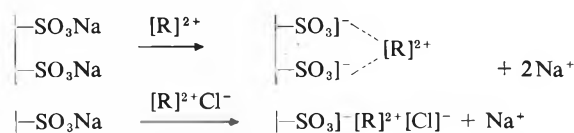


it was concluded that at 95°C about 2.5 m.eq/kg of  $Na^+$  desorb very rapidly from Orlon 75 into the bath, possibly via the reaction



The uptake of the cation of N-dodecyl-NN-dimethyl-N-benzyl ammonium chloride [DBBA]Cl, yielded a

linear sorption relation against  $t^{1/2}$  in the range studied, while the experimentally determined and the calculated sorption values were in excellent agreement. Comparative studies using Indene Yellow and [DDBA]Cl illustrated the more rapid uptake of the retarder [90]. For cationic retarders with divalent cations and with  $Cl^-$  as the counterion it was shown [90] that of the two possible reactions



only the former occurred, liberating two sodium ions. It is to be expected that further refinements in such analytical techniques will yield valuable results in this complex field of interrelations.

#### 4.11.3. Cationic polymeric retarders

A recent development is the use of cationic polymer retarders which contain up to several hundred cationic groups per molecule [151–153]. These are strongly adsorbed at the fibre surface forming an electric potential barrier. Diffusion within the fibre does not occur so that  $S_{rel}$  is unaffected, leading to little or no improvement in migration [113]. However the dye adsorption and rate of dyeing are dramatically reduced and in addition polymeric retarders do not interfere with crimp development in fabrics containing bicomponent acrylic fibres, so that the fabric aesthetics are not altered [152, 153]. It has been reported that certain types of cationic polymeric retarder can affect the dyeability behaviour and compatibility behaviour of the dye, particularly those of low affinity [113].

#### 4.12. The compatibility of cationic dyes

Compatibility in dye mixtures is extremely important for level dyeing and in the evolution of rapid dyeing processes on acrylic materials [73, 114, 115, 140, 154–156]. Compatible dyes exhaust at the same rate, so that as dyeing proceeds the dyeing shows an increase in depth but not in hue. Many studies have confirmed that the absorption of individual cationic dyes is influenced by the presence of other dyes in the dyebath [73, 140, 154–156]. The poor migration properties of cationic dyes demands that the dyeings should be as level as possible from the start of dyeing, a situation almost impossible to control adequately using an incompatible dye combination [13, 73, 114]. Where compatible dyes are employed experience has shown that shorter dyeing times and improved reproducibility in matching and levelness are obtained while less levelling agent is required [113].

A standard test method has now been instituted to characterize cationic dyes on acrylic fibres according to the Compatibility Value  $K$  which ranges from 1–5, the dyes of lower  $K$  value exhausting more rapidly [112]. Thus equal dyes of equal  $K$  value are compatible in combination on each acrylic fibre under all practical

exhaust-dyeing conditions, except in the presence of anionic dyes or auxiliaries. They are of lesser importance in determining the selection of dyes for printing processes employing fixation in steam.

The value of  $K$  is primarily related to affinity so that the effect of cationic retarders and electrolytes is more pronounced with dyes of higher  $K$  value. The relationship between  $K$  and the diffusion coefficient is of a lower order so that the  $K$  value alone does not determine the rate of dyeing [73, 114, 115].

Naturally enough there is some degree of interrelation between compatibility, affinity and the molecular structure of cationic dyes, and efforts continue to be devoted to synthesizing dyes with a defined affinity by altering the nature of the substituent groups. If the incorporation of an additional hydrophilic substituent, or the substitution of a more hydrophilic for a less hydrophilic substituent is carried out the affinity of the dye for water is increased, so that effectively the affinity for the fibre is decreased [157]. Conversely incorporation of hydrophobic substituents increases the affinity for the fibre and lowers the affinity for water. For dyes with similar diffusion coefficients an increase in affinity of the dye for the fibre represents a reduction in  $K$  value, because the dye of higher affinity occupies more space at the surface and thus is absorbed preferentially. Similarly a reduction in affinity for the fibre results in higher  $K$  values, but a complex situation may develop where bulky hydrophobic substituents may block the diffusion of dye in the fibre thereby mutually balancing out the effect.

Several examples of dyes synthesized with specific  $K$  values have been cited [157]. Thus by incorporating sulphonamide or sulphonyl groups dyes of low affinity and high  $K$  value were prepared. Replacement of the methyl group bound to the thiazole nitrogen by a 2-hydroxypropyl group or a carboxyethyl group gave a

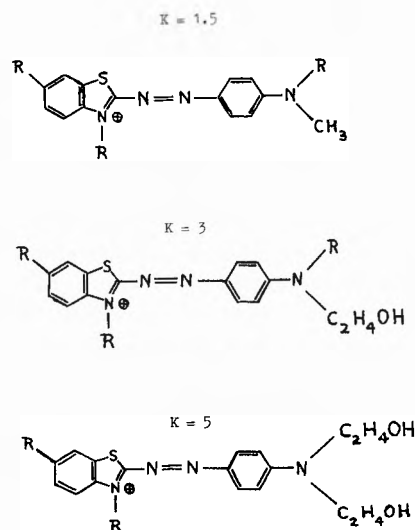


Fig. 2: Effect of substituents on the compatibility of benzothiazole cationic dyes

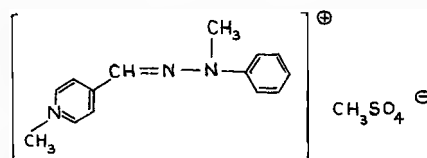
similar result for benzothiazole azo dyes. Alkylaryl groups e.g. benzyl groups on the other hand led to higher fibre affinity and lower  $K$  values. A particularly interesting series illustrating the relationship between chemical constitution and compatibility has been illustrated by *Siepmann* [157] for three blue dyes of  $K$  values 1.5, 3 and 5 respectively (see Fig. 2).

This has been a fertile area for developments by the dye makers, who have studied this relationship between the chemical constitution of cationic dyes, the rate of diffusion and their affinity for acrylic fibres in depth to produce more satisfactory migrating cationic dyes for rapid dyeing and exhaustion dyeing processes.

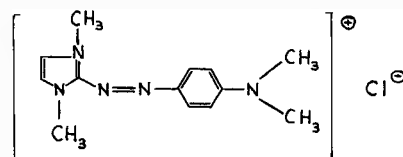
#### 4.13. Migrating cationic dyes

A major recent development has been the synthesis of migrating cationic dyes which enable acrylic fibres of rapid, normal, and slow adsorptive capacity to be dyed [158–163]. These cationic dyes possess a cation weight of less than 310, a defined parachor value  $< 750$  and a  $\log P$  value  $< 316$ . These may be used with electrolytes and specified types of cationic retarder. Particularly suitable dyes [161] have cation weights  $< 275$ , parachor values  $< 860$  and  $\log P$  values, calculated without the effect of the charge of the dye cations being taken into account, of  $< 2.8$ . Typical examples are illustrated in Fig. 3.

Yellow dye, cation weight = 226, parachor = 558,  
 $\log P = 2.49$



Red dye, cation weight = 244, parachor = 610,  
 $\log P = 2.68$



Blue dye, cation weight = 270, parachor = 577,  
 $\log P = 1.97$

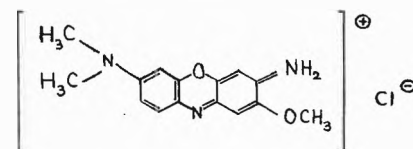


Fig. 3: Examples of migrating cationic dyes

Chlorides, sulphates, onium chlorides or metal halides, for example, zinc chloride salts of azo dyestuffs, such as monoazo dyestuffs or hydrazone dyestuffs, diphenylmethane, methine or azomethine dyestuffs, ketone-imine, cyanine, azine, oxazine or thiazine dyes are mentioned in the patent application [161]. Originally three dyes were available but two further dyes have now been introduced, so that the range consists of a yellow, golden yellow, scarlet, red and a blue. The blue dye has a lower light fastness on Courtele, possibly because of the presence of the carboxyl end groups in the fibre which are believed to lead to lower light fastness as previously discussed by *Zollinger* [62].

A migrating cationic retarder is preferably used for pale depths, but the range of Maxilon M (Ciba-Geigy) dyes is claimed to be characterized by a high rate of diffusion, low affinity and excellent migration properties at the boil [158–160]. These dyes are thus relatively small molecules compared with conventional cationic dyes and possess good hydrophilic properties. The rate of dyeing of cationic dyes may be characterized by the values of  $\tan \alpha$ , the angle of the line relating the amount of dye absorbed versus the square root of the dyeing time at constant temperature [158, 162–164]. As in other dyeing systems the higher the ionic weight of a cationic dye, the slower the diffusion at a given temperature, represented by the value  $\tan \alpha_\infty$ . This is the equilibrium value observed when the accessible surface of the fibre is completely covered by the dye [164]. The mobility of the dyes in the fibre however is another important factor influencing diffusion processes and this has been shown to be dependent upon the specific surface of the fibre, the physical structure e. g. glass-transition temperature and compactness, the chemical composition (i. e. the nature and number of the acidic sites) and the activation energy [158].

In terms of chemical structure the hydrophobicity of the dye generally increases with ionic weight and the compatibility requirements are that

$$\tan \alpha_{\infty 1}(K_D)_1 = \tan \alpha_{\infty 2}(K_D)_2$$

where  $\tan \alpha_\infty$  is a measure of the rate of diffusion and the constant  $K_D$  is a measure of the affinity defined from

$$K_D = \frac{[D_f] [Na_{sol}]}{[D_{sol}] [Na_f]}$$

and in practice the  $K$  values (i. e. the compatibility constants) of the dyes linearly related to the product  $K_D \tan \alpha_\infty$ ,  $K$  decreasing as  $K_D \tan \alpha_\infty$  increases [158].

As a result of detailed studies it became apparent [158, 162] that one could synthesize products of high ionic weight and the correct balance of hydrophilicity and hydrophobicity to give a slow rate of exhaustion under isothermal conditions in the critical temperature range at 80–90°C. However these dyes do not migrate

at all so that correction of differences due to the fibre substrate is impossible and ring dyeings are produced in continuous dyeing processes. Consequently attention was directed towards the synthesis of dyes of low affinity (i. e. low  $K_D$  value) with a high rate of diffusion (i. e. high  $\tan \alpha_\infty$ ). The cation weight must therefore be small and consequently quite hydrophilic [158].

Dyes with these properties are migrating cationic dyes and the structures with the smallest ionic weight and the smallest affinity (i. e. the largest hydrophilicity) show the highest ability to migrate (M) viz.

$$M = \frac{100 D_{M(t)}}{D_{M(\infty)}}$$

*Voltz* [158] has demonstrated that the behaviour corresponds closely to the equation given by *Gerber* [165] for the rate of migration

$$\begin{aligned} \tan \gamma &= f(D^{1/2}/K_D) \\ &= g(\tan \alpha_\infty/K_D) \end{aligned}$$

Hence the migration rate increases with increasing coefficient of diffusion  $D$  and decreases with increase in affinity  $K_D$ . In general the compatibility constant  $K$  lies in the range 2.5–3, and if a cationic retarder has to be used it should possess similar properties to the migrating dyes, namely a high rate of diffusion and a low affinity [158, 161]. Migration properties are influenced principally by the temperature, the nature of the fibre and the presence of other cations in the bath. Thus cationic retarders promote more level dyeing and electrolytes in small concentrations improve migration up to a maximum (5% NaCl and 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) but high concentrations diminish migration [158–161].

## 5. Disperse dyes on acrylic fibres

### 5.1. Introduction

Some ten years ago, disperse dyes accounted for some 20% of all dyed acrylic fibre [128], but this has now [166] probably declined to a figure as low as 5%. The use of disperse dyes is thus often limited to special purposes such as shading at high temperature, for their deficiencies [128] include

- (i) Inadequate wet fastness properties for modern requirements.
- (ii) Poor build-up and a lack of reproducibility near the limit of build-up.
- (iii) Large variations in yield with liquor to goods ratio.
- (iv) A generally duller colour gamut than that obtainable with cationic dyes.

The reasons for these deficiencies are intimately related to the structure of the dyes and the dye-fibre interrelationship and these will now be considered in depth.

### 5.2. Disperse dyes

A disperse dye has been defined [60] as a "substantially water-insoluble dye having substantivity for one or

more hydrophobic fibres e.g. cellulose acetate, and usually applied from a fine aqueous dispersion".

The discovery, development and application of disperse dyes [61, 167] have centred on the following main types of chemical structure

- (i) Nitrodiphenylamine (mainly yellow, orange-yellow)
- (ii) Azo (yellow, orange, red, a few violets and blues)
- (iii) Anthraquinone (bluish-reds, violets, blues, bluish-greens)
- (iv) Styryl(methine) and heterocyclic ring structures such as quinophthalone compounds (greenish-yellows).

Pure disperse dyes are crystalline solids of low molecular weight which melt on heating (150–250°C) and sublime without decomposition, a factor of essential importance in the development of transfer printing processes [61]. The aqueous solubility is low, generally ranging from 0.2 to 100 mg/l at 80°C and increases logarithmically with temperature.

Commercial disperse dyes are used in the form of fine dispersions with a particle size of around 2  $\mu$  downwards. Power versions are prepared by milling the press-cake generally with an equal weight of a suitable auxiliary product and a small quantity of water [61, 168]. After drying and mixing with suitable diluents e.g. *Glaubers'* salt, wetting agents or anti-dusting formulations, the final product may contain 15–40% of actual colorant. In recent years "liquid" versions of disperse dyes have been increasingly marketed [61, 169] as concentrated, free-flowing aqueous dispersions containing relatively less dispersing agent (1–2 parts per part of dye) than in the power brands (2–4 parts per part of dye). In practice most dyers add more dispersing agent to the dyebath for liquid compared with powder versions of the same dye.

There is no doubt that the success of the disperse dyes as a class of dyes depends in fair measure on the developments in dispersing (or levelling) agents that have taken place [167, 170, 171]. Dispersing agents perform four highly specific functions: namely they

- (1) assist in the process of reducing the dye particle size
- (2) enable the dye to be prepared in powder form when this is required
- (3) facilitate the reverse change from powder to dispersion when the dyebath is prepared
- and (4) maintain the dispersion during dyeing.

Modern dispersing agents are high molecular weight compounds and polymeric versions of sodium dinaphthylmethane sulphonate and of lignin sulphonic acids have been used in many dye-fibre systems. *Valko* [170] has suggested that with modern dispersing agents it is unlikely that micelle formation occurs and that it is possible that the dispersing agents are absorbed on to the dye surface with a non-polar backbone adjacent

to the dye and pendant solubilizing groups turned outwards from the complex.

The correct dispersing of disperse dyes is of crucial importance to prevent dye specking etc., particularly in yarn and fabric dyeing, and suitable methods have been described in detail elsewhere [172, 173]. Liquid versions of disperse dyes must be carefully stored because agglomeration of the dye particles can occur in warm conditions, or freezing in cold conditions. In all cases homogenization of the liquid dye is essential prior to use to overcome stratification and settling problems on storage [172].

### 5.3. The mechanism of dyeing disperse dyes on acrylic fibres

Disperse dyeing is generally regarded as a solid solution process similar to that advanced by *Kartaschoff* for secondary cellulose acetate [174]. The work of *Bird* and his coworkers at Leeds [168, 175] has supported the solid solution theory of disperse dyeing but *Giles* [176] and also *Peters* [177] have expressed some reservations because of similarities between the solid solution theory and a special case of *Langmuir* adsorption. Other evidence from the equilibrium uptake of amines used as diazo components in the azoic dyeing of acrylic fibres demonstrated that the components of binary mixtures were adsorbed independently, the distribution of each complying with *Henry's Law* [178].

The progress of dyeing can be depicted [179] as follows in Fig. 4.

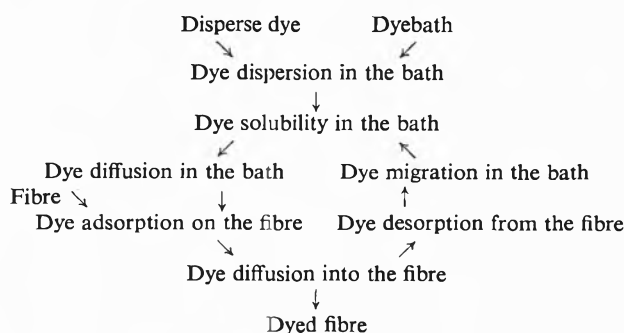


Fig. 4

The main factors affecting the dyeing process are

- (1) The dye diffusion in the bath
- (2) The dye adsorption of the fibre
- (3) The dye diffusion into the fibre

Stage (1) depends on the solubility and the dispersibility of the dye and is independent of the fibre. However both factors are very temperature-dependent. The solubility of the dye is increased with increase in temperature while the dispersibility is often decreased, leading to dye aggregation [168].

### 5.4. The adsorption of disperse dyes by acrylic fibres

The adsorption of disperse dyes has been shown to be markedly temperature-dependent on Orlon 42 [57] and

Acrilan [45], the exhaustion values increasing to a maximum at about 110°C for the former. Similar results have been obtained in other studies [58], but even dyeing at 110°C required the use of selected dyes which combined a comparatively rapid rate of dyeing with high tinctorial power and/or a reasonable saturation value [45, 57, 58].

The saturation values of disperse dyes on acrylic fibres have been shown to be lower than on polyester, nylon, secondary cellulose acetate and cellulose triacetate fibres [45, 57]. This is demonstrated in Table 4 which also emphasizes the fact that saturation values on different acrylic fibres depend essentially on the effects of co-monomers on the fibre structure, the method of fibre extrusion and subsequent processing conditions prior to dyeing. This may partially explain some of the apparent discrepancies in saturation values reported in the literature, although the temperature of dyeing, particularly if just above  $T_g$ , must be an additional factor. The values for Duranol Brilliant Blue CB300 (CI Disperse Blue 1) are somewhat exceptional in that the structure is based essentially on tetraamino anthraquinone. This is more basic in character and behaves as if it were intermediate between the disperse and basic dye classes [58]. The general lack of build-up of disperse dyes however reflects the lack of ionic attraction in the disperse dye-acrylic fibre system which leads to low affinity values.

Table 4: Conditions 100% dye, 98°C, 48 h; Saturation uptake (g/dye/100 g fibre)

Dye	Acrilan	Orlon 42	Secondary cellulose acetate
Dispersol Fast Yellow G 300 (CI Disperse Yellow 3)	2.6	1.3	7.4
Dispersol Fast Orange B 300 (CI Disperse Orange 13)	6.0	2.8	10.0
Duranol Red X3B 300	7.9	7.6	12.2
Duranol Blue G 300 (CI Disperse Blue 26)	3.2	8.0	10.6
Duranol Brilliant Blue CB 300 (CI Disperse Blue 1)	8.3	8.0	10.6

Hadfield and Sokol [58] have also shown that the rate of diffusion of disperse dyes into Acrilan is greater than on Orlon 42, but this will clearly depend upon the size, shape, polarity and basicity of the diffusing disperse dye molecules, so that the degree of levelling is still temperature-dependent and this dependency is more apparent with the slower diffusing dyes. It has been reported [45] that the fastness to washing at 60°C or below is also good due to the very high activation energy of dyeing, and is similar to polyester and cellulose triacetate. While light fastness values are high for the depth of coloration, cases of anomalous fading have been noted for certain combinations of disperse dyes on Acrilan [45]. Rubbing fastness may often be

affected owing to lack of build-up of one or more components if the dye selection is injudicious, while overall there has been a lack of good red disperse dyes on acrylics [128].

The diffusion rates of disperse dyes into cast films of Courtelte polymer have been measured by Ramachandran [180, 181]. For Duranol Brilliant Blue CB the results indicated a very marked increase in diffusion rate with increase in temperature, consistent with the opening up of the fibre structure that occurs around the glass transition temperature  $T_g$ . For Courtelte,  $T_g$  has been measured [92] at 93–94.5°C and it is in this range that a dramatic increase in the speed of diffusion occurs [97, 180, 181]. The reduced activation energy of diffusion above 90°C was associated with the changes in the polymer structure occurring around  $T_g$ .

Table 5:

Temperature °C	Diffusion coefficient $D \times 10^{19} \text{ cm}^2/\text{sec}$	Activation energy $\Delta E \text{ kJ. mole}^{-1}$
78.5	2.4	
85	17.4	292.2 (at < 90°C)
90	57.0	201 (at > 90°C)
95	115.0	
97	200	

These results are in accord with the effect of temperature on dyeing behaviour studied by Kramrisch [45] and other workers [57, 58].

The solid solution mechanism has led naturally to the view that the location of dye is not specific and that the dyes may move with comparative freedom within the fibre structure [97]. On this basis it might be presupposed that a dye, if applied in admixture, should be adsorbed independently of the presence of the other dyes i. e. each component dye should achieve its normal saturation value even though the substrate was already saturated with dye.

This has been substantiated in the results of Hadfield and Sokol [58] who applied a yellow, a red and a blue dye to Acrilan and then repeated the measurements using the dyes in admixture. It is clearly seen in Table 6 that the dyes built up on Acrilan independently of each other, a useful economic advantage in achieving heavier depths without the risk of "over-saturation" leading to deposits of surface dye.

Table 6:

5% Dispersol Fast Yellow GR 300 Powder Fine (CI Disperse Yellow 39)  
5% Duranol Red X3B 300 Powder Fine  
5% Duranol Blue G 300 Powder Fine  
Dyed with 1/1000 Lissapol C at 98°C for 90 min.

Admixed dye	Yellow	Red	Blue
Yellow	1.58 *	2.19	1.13
Red	1.68	2.23 *	1.17
Blue	1.60	2.08	1.11 *

\* These values refer to the individual dyes (5%)

Similar results are evident in the studies by *Reith* and *Andres* [182].

However it may be that where the molecules of two dyes are similar some degree of interaction in admixture may occur, particularly if the dyes are isomorphous i. e. they can replace one another in the crystal lattice of the solid dye. This phenomenon which occurs in some dye-fibre systems is associated with different melting point behaviour in admixture [183]. Non-interacting pairs of dyes form fairly well-defined eutectic points, whereas interacting pairs of dyes show no eutectic, but the melting point changes continuously over the composition range, indicative of isomorphism. With the latter therefore mixed crystals may be formed either in the dyebath, or complexes in solution, in the fibre, or both. The former has been shown to occur with one pair of disperse dyes on polyester and is the most likely explanation as the experimental evidence suggests that dyes are molecularly dispersed in the fibre [184]. As far as is known however this phenomenon has not been noted for the acrylic fibre system.

#### 5.5. Disperse dye-fibre interactions

*Feichtmayr* and *Wurz* [19] have pointed out the possibility of the polar groups in the dye such as hydroxyl or amino groups interacting with the nitrile groups. However, apart from polar forces, non-polar interactions are operative between all the molecules and may be related to the polarizability, but systematic studies of the nature of the dye-fibre interactions have not been carried out.

In interesting work both the affinities and the heats of dyeing were shown to be increased with acrylic fibres when polar hydroxyl and amino groups as well as non-polar methyl, ethyl or phenyl groups were introduced into the dye molecule [185]. This suggests that both polar and non-polar forces of attraction are involved. There can be little doubt however that the hydrophilic-lipophilic character of the dye molecule is important, while the polarity of the dye may well exert a significant influence on the aqueous solubility. In actual fact, the latter is most likely to be the limiting factor in determining the saturation values when dyeing from aqueous dye liquors. In other work [186], hydrophobic bonding was concluded to be an important factor in a study of the equilibrium adsorption of five disperse dyes on Orlon 42.

#### 6. Conclusions

There is no doubt that the whole spectrum of dye-fibre interrelations in acrylic fibres has posed immense problems for scientists and technologists. The tremendous advances that have been made, and those that continue to be evolved, are the product of much fertile and imaginative research and development work on the part of colour chemists, fibre scientists and textile technologists.

The continued attack on the problems that yet remain

should therefore enable the coloration of acrylic fibres to be placed on a more sound theoretical foundation and as a result bring pleasure both to those who delight in aesthetics and to those who desire high standards of performance. In this way the quality of acrylic fibres will be enhanced and their attributes will be appreciated by a wider and more discerning consumer market.

#### References

- 1 *P. H. Hobson*: Text. Chem. Colorist 4 (1972) 232.
- 2 *P. H. Hobson* and *A. L. McPeters*: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. 3rd Ed. 1 (1978) 355, ed. *M. Grayson* and *D. Eckroth* (Wiley, New York).
- 3 *E. Cernia*: Man-Made Fibers Science and Technology Vol. 3, ed. *H. F. Mark*, *S. M. Atlas* and *E. Cernia* (New York, John Wiley & Sons Inc, 1968) p. 135.
- 4 *D. R. Baer*: The Chemistry of Synthetic Dyes Vol. IV, ed. *K. Venkataraman* (Academic Press, New York) 1971 Chap. IV p. 161.
- 5 *C. Moureu*: Paris Soc. Chim. Bull. [iii] 9 (1893) 424.
- 6 *H. Rein*: USP 2,140,921 (Dec. 20, 1938) (to I. G. Farbenindustrie);  
*H. J. Manderla*: Bayer Farben Revue No. 4 (1963) 24.
- 7 *R. C. Houtz*: Text. Research J. 20 (1950) 786.
- 8 Textile Organon XLIX No. 6 June 1978 p. 77.
- 9 Rules and Regulations under the Textile Fiber Products Identification Act effective Mar. 3 1960, U. S. Federal Trade Commission, Washington D. C. 1960 p. 4.
- 10 *G. H. Latham*: USP 2,404,714 (July 23, 1946) (to Du Pont).
- 11 *H. F. Mark* and *A. V. Tobolsky*: Physical Chemistry of High Polymeric Systems, Interscience, New York-London, 1951 p. 141.
- 12 *C. E. Schildknecht*: Vinyl and Related Polymers, Wiley, New York, 1952 pp. 270, 276.
- 13 *J. Cegarra*: J.S.D.C. 87 (1971) 149.
- 14 *C. Y. Liang* and *S. Krimm*: J. Polymer Sci. 31 (1958) 513.
- 15 *A. Bondi*: Ann. N. Y. Acad. Sci. 53 (4) (1951) 870.
- 16 *J. S. Rowlinson*: Trans. Faraday Soc. 45 (1949) 974.
- 17 *A. M. Saum*: J. Polymer Sci. 42 (1960) 57.
- 18 *I. Davidovits*: Teintex 29 (1964) 254.
- 19 *F. Feichtmayr* and *A. Würz*: J.S.D.C. 77 (1961) 626.
- 20 *R. Stéfani*, *M. Chevreton*, *J. Terrier* and *Ch. Eyraud*: Compt. rend 248 (1959) 2006.
- 21 *R. Stéfani*, *M. Chevreton*, *M. Garnier* and *Ch. Eyraud*: ibid 251 (1960) 2174.
- 22 *W. Wegener* and *G. Egbers*: Z. ges. Textilindustrie 68 (1966) 502.
- 23 *C. W. Lo*: M. Sc. Dissertation, University of Leeds 1978.
- 24 *G. Hinrichsen* and *H. Orth*: Kolloid-Z 247 (1971) 844.
- 25 *P. A. Koch*: Z. ges. Textilindustrie 57 No. 21 (1955) 1350.
- 26 *I. Holme*: Rev. Prog. Coloration: 1 (1970) 31.
- 27 *J. W. S. Hearle* and *R. Greer*: Text. Prog. 2 (No. 4 1970) 88.
- 28 *C. R. Bohn*, *J. R. Schaeffgen* and *W. O. Statton*: J. Polymer Sci. 55 (1961) 531.
- 29 *W. R. Krigbaum* and *N. Tokita*: ibid. 43 (1960) 467.
- 30 *W. B. Achwal*: Colourage 21 (19) (1974) 1.
- 31 *V. A. Shenai*: Text. Dyer & Printer XI No. 9 (1978) 25.
- 32 *G. C. Patel*: M. Sc. Dissertation University of Leeds 1978.
- 33 *J. P. Craig*, *J. P. Knudsen* and *V. F. Holland*: Text. Research J. 32 (1962) 465.
- 34 *J. P. Knudson*: ibid. 33 (1963) 13.
- 35 Monsanto BP 1,193,170 28 May 1970.
- 36 Monsanto BP 1,017,855 19 Jan. 1966.
- 37 *P. M. Cross*, *J. W. S. Hearle*, *B. Lomas* and *J. Sparrow*: Proc. Third Ann. S. E. M. Symp. Chicago (1970) 81.

- 38 *R. D. van Veld, G. Morris and H. R. Billica*: J. Appl. Polymer Sci. A-1, 12 (1968) 2709.
- 39 *M. Sotton, A. M. Vialard and C. Rabourdin*: Bull. Sci. L'Inst. Text. de France V 2 No. 7 (1973) 173.
- 40 *M. Sotton and A. M. Vialard*: Text. Research J. 41 (1971) 834.
- 41 *M. Sotton, J. Jacquemart, R. Monroq*: Bull. Sci. L'Inst. Text. de France V No. 2 8 (1973) 247.
- 42 *M. Sotton*: Industrie Minérale, No. Special Rheologie III No. 6 (1975) 1.
- 43 *M. Sotton and A. M. Vialard*: Compt. rend. 272 C (1971) 1381.
- 44 *G. E. Ham*: Text. Research J. 24 (1954) 604.
- 45 *B. Kramrisch*: J.S.D.C. 73 (1957) 85.
- 46 *C. C. Wilcock and J. L. Ashworth*: Whittaker's dyeing with coal-tar dyestuffs, 6th Ed., Bailliere, Tindall and Cox (London, 1964) p. 285.
- 47 *W. H. Hindle*: Text. Research J. 27 (1957) 726.
- 48 *J. F. Laucius, R. A. Clarke and J. A. Brooks*: Amer. Dyestuff Rep. 44 (1955) P632.
- 49 *R. J. Thomas and P. L. Meunier*: *ibid.* 38 (1949) P925.
- 50 *K. Meldrum and J. S. Ward*: J.S.D.C. 74 (1958) 140.
- 51 *T. Vickerstaff*: The Physical Chemistry of Dyeing, Oliver and Boyd, 2nd Ed. (London, 1954) p. 493.
- 52 *T. A. Feild*: Amer. Dyestuff Rep. 40 (1951) P737.
- 53 *T. A. Feild and G. H. Fremon*: Text. Research J. 21 (1951) 531.
- 54 *R. H. Blaker and J. F. Laucius*: Amer. Dyestuff Rep. 41 (1952) P39.
- 55 *W. Flügel, A. Peter and H. Egli*: Textil-Rundschau 9 (1954) 509.
- 56 *C. H. A. Schmitt, C. W. Saalfrank and H. R. Walker*: Amer. Dyestuff Rep. 44 (1955) P904.
- 57 *I. M. S. Walls*: J.S.D.C. 72 (1956) 261.
- 58 *H. R. Hadfield and W. M. Sokol*: *ibid.* 74 (1958) 629.
- 59 *R. H. Blaker, S. M. Katz, J. F. Laucius, W. R. Remington and H. E. Schroeder*: Disc. Faraday Soc. 16 (1954) 210.
- 60 Society of Dyers and Colourists: J.S.D.C. 89 (1973) 411.
- 61 *C. B. Stevens*: The Dyeing of Synthetic-Polymer and Acetate Fibres, ed. *D. M. Nunn*, The Dyers Company Publications Trust, 1979 p. 18.
- 62 *H. Zollinger*: Amer. Dyestuff Rep. 54 (1965) P634.
- 63 *P. L. Meunier, J. F. Laucius, J. A. Brooks and R. J. Thomas*: *ibid.* 42 (1953) P470.
- 64 *H. P. Landerl and D. R. Baer*: Amer. Dyestuff Rep. 54 (1965) 222.
- 65 *S. Rosenbaum*: Text. Research J. 34 (1964) 159.
- 66 *S. Rosenbaum*: *ibid.* 33 (1963) 899.
- 67 *H. Sand*: Kolloid. Z. 218 (1967) 30, 124.
- 68 *R. J. Harwood, R. McGregor and R. H. Peters*: J.S.D.C. 88 (1972) 216.
- 69 *T. H. Guion, T. M. A. Hossain, R. McGregor and J. R. Thagard*: *ibid.* 89 (1973) 409.
- 70 *O. Glenz and W. Beckmann*: Melliand Textilber. 38 (1957) 296.
- 71 *idem*: *ibid.* 38 (1957) 783.
- 72 *idem*: *ibid.* 38 (1957) 1152.
- 73 *W. Beckmann*: J.S.D.C. 77 (1961) 616.
- 74 *G. Weston*: unpublished results, see *T. Vickerstaff*: Hexagon Digest No. 19 (1954) 3.
- 75 *W. Beckmann*: 3rd Internat. Congress on Surface-active Agents Köln: Universitätsdruckerei Mainz (1960).
- 76 *V. F. Androsov and V. L. Liverant*: Tech. Text. Ind. U.S.S.R. (No. 3, 1966) 98.
- 77 *S. Heimann and F. Feichtmayr*: Canad. Text. J. 83 No. 14 (1966) 42.
- 78 *R. G. R. Bacon*: Quart. Rev. Chem. Soc. 9 (1955) 287.
- 79 *D. Balmforth, C. A. Bowers and T. H. Guion*: J.S.D.C. 80 (1964) 577.
- 80 *Y. Tsuda*: J. Appl. Polymer Sci. 5 (1961) 104.
- 81 *I. Matsubara*: Bull. Chem. Soc. Japan 33 (1960) 1624.
- 82 *R. Yamadera*: J. Polymer Sci. 50 (1961) S4.
- 83 *S. R. Sivaraja Iyer*: The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. III, ed. *K. Venkataraman* (Academic Press, New York) 1974 Chap. IV p. 260.
- 84 *J. Wegmann*: Text. Rundschau 9 (1954) 341.
- 85 *A. Würz*: Melliand Textilber. 37 (1956) 83.
- 86 *T. Vogel, J. M. A. DeBruyne and C. L. Zimmermann*: Amer. Dyestuff Rep. 47 (1958) P581.
- 87 *W. Weltzien and W. Fester*: Dissertation Aachen (1960).
- 88 *R. Schiffner*: discussion in Melliand Textilber. 38 (1957) 1156.
- 89 *W. R. Remington and H. E. Schroeder*: Text. Research J. 27 (1957) 177.
- 90 *W. Biedermann and A. Ischi*: J.S.D.C. 95 (1979) 4.
- 91 *M. Takahashi, Y. Nukushina and S. Kosugi*: Text. Research J. 34 (1964) 87.
- 92 *J. Cegarra, R. Puente and J. Valdeperas*: Text. Chem. Colourist 6 (1974) 170.
- 93 *T. L. Dawson and B. P. Roberts*: J.S.D.C. 95 (1979) 47.
- 94 *R. McGregor and P. W. Harris*: J. Appl. Polymer Sci. 14 (1970) 513.
- 95 *S. Rosenbaum*: J. Polymer Sci. Part A3 (1965) 1949.
- 96 *W. Ingamells*: The Theory of Coloration of Textiles, ed. *C. L. Bird and W. S. Boston*: The Dyers Company Publications Trust (1975) Chap. 6 p. 285.
- 97 *R. H. Peters*: Textile Chemistry Vol. III, The Physical Chemistry of Dyeing, Amsterdam, Elsevier (1975) p. 550.
- 98 *W. Ingamells, R. H. Peters and S. R. Thornton*: J. Appl. Polymer Sci. 17 (1973) 3733.
- 99 *Z. Gur-Arieh and W. Ingamells*: J.S.D.C. 90 (1974) 12.
- 100 *R. S. Asquith, H. S. Blair and N. Spence*: J.S.D.C. 94 (1978) 49.
- 101 *S. M. Aharoni*: Proc. Conf. Phase Trans. and Appl. Mat. Sci. (1973) 277.
- 102 *T. Vickerstaff*: The Physical Chemistry of Dyeing, 1st Edition (London, Oliver and Boyd 1950) p. 146.
- 103 *R. S. Asquith, H. S. Blair and N. Spence*: Text. Research J. 47 (1977) 446.
- 104 *S. Rosenbaum*: J. Appl. Polymer Sci. 7 (1963) 1225.
- 105 *J. P. Bell and T. Murayama*: J. Appl. Polymer Sci. 12 (1968) 1795.
- 106 *S. Rosenbaum*: Text. Research J. 34 (1964) 291.
- 107 *M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry*: J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 3701.
- 108 *Z. Gur-Arieh, W. Ingamells and R. H. Peters*: J. Appl. Polymer Sci., 20 (1976) 41.
- 109 *W. Ingamells*: Book of Papers, S. D. C. Biennial Symposium University of Sheffield September 1979.
- 110 *G. S. Dodd and W. Ingamells*: J.S.D.C. 93 (1977) 74.
- 111 *idem*: *ibid.* 93 (1977) 79.
- 112 Basic Dyes on Acrylic Fibres Committee: J.S.D.C. 89 (1973) 292.
- 113 *W. Beckmann*: Dyeing of Synthetic-Polymer and Acetate Fibres, ed. *D. M. Nunn* Dyers Company Publications Trust 1979 p. 357.
- 114 *W. Beckmann*: 11th Int. Textile Seminar Kingston Ontario 1968.
- 115 *W. Beckmann*: Z. Ges. Textilind. 71 (1969) 603.
- 116 *N. G. Morton and M. E. Kracht*: J.S.D.C. 85 (1969) 639.
- 117 *A. M. Jowett and A. S. Cobb*: Rev. Prog. Coloration 3 (1972) 81.
- 118 *G. Herbulot*: J.S.D.C. 82 (1966) 217.
- 119 *U. Mayer, M. Brock, H. Fleischer and H. Pastor*: Melliand Textilber. 49 (1968) 195.
- 120 *U. Mayer and M. Sülflow*: Melliand Textilber. 49 (1968) 813.
- 121 *M. Sülflow and U. Mayer*: *ibid.* 49 (1968) 819.
- 122 *W. Beckmann and K. Jakobs*: Bayer Farben Revue No. 16 (1969) 1.
- 123 *K. Jakobs*: *ibid.* No. 22 (1972) 12.

- 124 *A. Takaoka and J. Seki*: Sen-i Gakkaishi 21 (1965) 10.  
125 *C.L. Zimmermann and A.L. Cate*: Text. Chem. Colorist 4 (1972) 150.  
126 *R.A. Clarke and L. Bidgood Jr.*: Amer. Dyestuff Rep. 44 (1955) P631.  
127 *J.P. Neary and R.J. Thomas*: *ibid.* 46 (1957) P625.  
128 *H. Kellett*: J.S.D.C. 84 (1968) 257.  
129 *J. Cegarra, P. Puente and J. Valldeperas*: Boletín de Invest. Textil Cooperation Industrial de Tarrasa (University of Barcelona) No. 64 Oct-Dec 1975 p.1.  
130 *P.V. Moryganov, B.N. Mel'nikov and O.B. Lyakisheva*: Tekhnol. tekstil. Prom. No. 22 (1962) 114.  
131 *H.P. Landerl, J.J. Iannarone and J.J. Wilson*: S.V.F. Fachorgan 12 (1957) 668.  
132 *A. Würz*: Melliand Textilber. 38 (1957) 817.  
133 *J.P. Neary and R.J. Thomas*: Amer. Dyestuff Rep. 47 (1958) P325.  
134 *M. Bonche*: Teintex 33 (1968) 519.  
135 *M. Bonche*: Teintex 33 (1968) 585.  
136 *H. Kellett*: Text. Manuf. 84 (1958) 313.  
137 *J.A. Leddy*: Amer. Dyestuff Rep. 49 (1960) P272.  
138 *R. Défago*: Ciba Review 1962 No. 5 40.  
139 *W. Beckmann*: Bayer Farben Revue 9 (1964) 13.  
140 *W.L. Anderson, C.J. Bent and R.H. Ricketts*: J.S.D.C. 88 (1972) 250.  
141 *G. Siegrist*: Text. Rundschau 17 (1962) 143.  
142 *G. Thiel*: Amer. Dyestuff Rep. 55 (1966) P505.  
143 *P. Galafassi and H. Scheidegger*: Teintex No. 8-9 (1976) 399.  
144 *R. Rokohl*: Tenside 2 (1965) 76.  
145 *R. Schiffner and B. Borrmeister*: Faserforschung und Textiltech. 16 (1965) 264.  
146 *D. Blackburn*: Int. Dyer 153 No. 8 (1975) 418.  
147 *W. Beckmann*: Melliand Textilber. 39 (1958) 1121.  
148 *S. Cohen and A.S. Endler*: Amer. Dyestuff Rep. 47 (1958) 325.  
149 Metropolitan Section A.A.T.C.C.: Text. Chem. Colorist 8 (1976) 34/165.  
150 *W. Beckmann*: Reyon Zellwolle Chemiefasern (1958) 452.  
151 Canadian P. 793,184, 27 Aug. 1968 (Bayer).  
152 *M.E. Dullaghan and A.J. Ultee*: Text. Research J. 43 (1973) 10.  
153 Midwest Section A.A.T.C.C. Text. Chem. Colorist 8 (1976) 22/6.  
154 *U. Mayer*: Melliand Textilber. 47 (1966) 653.  
155 *U. Mayer*: Melliand Textilber. 47 (1966) 772.  
156 *W. Beckmann, F. Hoffmann and H.G. Otten*: J.S.D.C. 88 (1972) 354.  
157 *E.J. Siepmann*: Text. Chem. Colorist 7 (1975) 28/46.  
158 *J.T. Voltz*: Text. Chem. Colorist 9 (1977) 114/23.  
159 *J.A. Koller and M. Motter*: Amer. Dyestuff Rep. 66 (Mar 1977) 34.  
160 *W. Beal*: Int. Dyer 157 No. 6 (1977) 261.  
161 Ciba Geigy A.G. British Patent Application No. 44138/75 27 Oct 1975.  
162 *W. Biedermann, P. Galafassi, P. Moser and H. Scheidegger*: Textilver. 12 (1977) 122.  
163 *P. Galafassi, W. Biedermann, U. Horn, P. Moser and H. Scheidegger*: Textilver. 12 (1977) 250.  
164 *U. Mayer*: Amer. Dyestuff Rep. 56 (1967) P869.  
165 *H. Gerber and K. Grieder*: paper presented at SVF-Arbeits-tagung March 1975.  
166 *I.B. Beattie, R.J. Dudley and K.W. Smalldon*: J.S.D.C. 95 (1979) 295.  
167 *R.K. Fourness*: J.S.D.C. 72 (1956) 513.  
168 *C.L. Bird*: *ibid.* 70 (1954) 68.  
169 *D. Blackburn*: The Dyeing of Synthetic-Polymer and Acetate Fibres, ed. *D.M. Nunn*, The Dyers Company Publications Trust, 1979, p. 76.  
170 *E.I. Valko*: Rev. Prog. Coloration 3 (1972) 50.  
171 *R.K. Fourness*: J.S.D.C. 90 (1974) 15.  
172 *I. Holme*: *ibid.* 94 (1978) 375.  
173 B.A.S.F. Manual: Dyeing and Finishing of Polyamide Fibres and their blends with other fibres, 1972, p. 37.  
174 *V. Kartaschoff and G. Farine*: Helv. Chim. Acta 11 (1928) 813.  
175 *C.L. Bird and F. Manchester*: J.S.D.C. 71 (1955) 604.  
176 *C.H. Giles*: The Theory of Coloration of Textiles, ed. *C.L. Bird and S.M. Boston*, Dyers Company Publications Trust, 1975, p. 73.  
177 *L. Peters*: *ibid.* p. 187.  
178 *A.A. Kharkharov and G.A. Arestova*: Teknol. Tekstil. Prom. 44 (No. 1 1965) 92.  
179 *J. Carbonell*: Amer. Dyestuff Rep. 51 (1962) 83.  
180 *C.R. Ramachandran*: Ph. D. Thesis U. M. I. S. T. 1963.  
181 *R. McGregor, R.H. Peters and C.R. Ramachandran*: J.S.D.C. 84 (1968) 9.  
182 *J.R. Reith and R.J. Andres*: Amer. Dyestuff Rep. 42 (1953) 35.  
183 *C.L. Bird and P. Rhyner*: J.S.D.C. 77 (1961) 12.  
184 *A. Johnson, R.H. Peters and A.S. Ramadan*: *ibid.* 80 (1965) 129.  
185 *M. Hotai and S. Okada*: Sen-i Gakkaishi 23 (1967) 321.  
186 *A. Takaoka, A. Katayama, N. Kuroki and K. Konishi*: *ibid.* 21 (1965) 158.

# Farbstoffe für die Energieumwandlung\*

Jürgen Rochlitz\*\*

Fachhochschule für Technik, Mannheim, BRD

## Abstract

The conversions of the energy of light into the electrical energy of photocurrents and photovoltages by organic dyestuffs has been reviewed. The primary and secondary processes of these conversions are very similar to those of the sensitization of photographic layers. Therefore some recent results with regard to the photographic sensitization are rounding the view of the practical application of charge carriers resulting from excited dye-molecules.

Whereas during the process of photographic sensitization dyestuffs are used for more than hundred years, the replacement of Selenium in electrophotographic layers by similar and more efficient organic dyestuffs only succeeded in recent years. On the other hand till last year no dyestuffsystem was known, which was able to convert lightenergy into photovoltages at least nearly as efficient as inorganic semiconductors. However recently two dyestuffs have been found, which allow to assume converting-efficiencies for special dyestuffs in the same order of magnitude as those of inorganic semiconductors.

Reaching the efficiency of selenium by dyestuffs was possible by a new process of sensitizing semiconductors. Instead of solved or dispersed dyestuffs a layer of the dye, only a few tenth of a micron thick, evaporated within high vacuum onto the grounding metal, sensitizes a transparent layer of an organic semiconductor, which only has a charge transporting function. Such dyestuff-double-layers with charge injecting dyes possess far better efficiencies than common organic photoconducting layers. Those dyestuffs are characterized by coloristic fastness and by slightly polarizable atoms. This last structural feature seems to be favorable for dyestuffs suitable in photovolta-cells, too.

The dyestuff-double-layers are suitable for the investigation of charge-injection and -transport; this knowledge can lead to the conception of efficient photovolta-cells using dyestuffs, which could be less expensive than those using silicon for example.

Seit 1973 – dem Jahr der ersten sogenannten Ölkrise – wissen wir alle, wie schnell der Energieverbrauch der Industrieländer die Lagerstätten fossiler Energieträger erschöpfen kann. Die Untersuchung aller Art von Energie-Umwandlungen ist mittlerweile Forschungsschwerpunkt in vielen Ländern geworden. Ein nicht unbeträchtlicher Teil der Untersuchungen gilt dabei der Nutzung unserer fast unerschöpflichen Energiequelle, der Sonne. Allerdings ist hierzu auch heute noch ein Wort des englischen Nobelpreisträgers Sir George Porter aus dem Jahre 1973 bemerkenswert: «Wenn Sonnenstrahlen Kriegswaffen wären, dann hätten wir sie schon lange genutzt.»

Die biologische Evolution hat die Umwandlung von Sonnenenergie in hochwertige Energieformen gelöst: Ihre Optimierungscyclen haben Farbstoffe entwickelt, die einen Umwandlungsgrad von max. 1% erreichen [1, 2, 3]. Es ist also naheliegend, sich mit der Umwand-

\* Vortrag gehalten am 7. Internationalen Farbensymposium, 24.-27. September 1979 in Interlaken (Schweiz).

\*\* Prof. Dr. J. Rochlitz, Fachhochschule für Technik, Speyerer Strasse 4, 6800 Mannheim, BRD

lung von Licht- in chemische oder elektrische Energie mit Hilfe unserer synthetischen Farbstoffe zu befassen. Farbstoffe sind einer ganzen Reihe von Energie-Umwandlungen fähig ausser der trivialen von Licht in Wärme (Abb. 1).

Abb. 1

Energieumwandlungen mit Farbstoffen			
Primär-Energie	Sekundär-Energie	Phänomen	Nutzung
Licht	Licht	<u>Fluoreszenz</u>	opt. Aufheller Szintillatoren Laser
Licht	elektr. E.	Fotoströme Fotospannungen (Fotovolta-Effekt etc.)	Elektrofotografie Solarzellen Strahlungsdetektoren
Licht	chem. E.	<u>Sensibilisierung</u>	Fotosynthese, Sehvorgang Fotografie Fotopolymerisation
chem. E.	elektr. E.	Elektrokatalyse	Brennstoffzellen Galvanische Elemente
chem. E.	Licht	Chemolumineszenz	
elektr. E.	Licht	Elektrolumineszenz	Leuchtdioden

Befassen wird sich diese Übersicht im wesentlichen mit der Umwandlung von Lichtenergie in die elektrische Energie von Fotoströmen und Fotospannungen; sie will damit einen Einblick in die jüngsten Entwicklungen auf diesem Gebiet liefern, das schon früher unter dem gleichen Gesichtspunkt vom Autor behandelt wurde [4]. Die bei diesen Umwandlungen ablaufenden Elementarreaktionen sind sehr verwandt mit denen der Sensibilisierung von fotografischen Schichten. Daher sind auch einige Bemerkungen zu dieser wohl ältesten Nutzenanwendung einer Energie-Umwandlung mittels Farbstoffen zu machen.

Abb. 2

Umwandlung von Sonnenenergie	
Eingestrahelte Energie:	35°nördl. B 5-12 kWh/m <sup>2</sup> d (12-18 kg Steinkohle) 55° .. .. 0,5-5 .. (1,2-12 .. )
<u>Umwandlungswirkungsgrade:</u>	
a) <u>biologisch:</u>	praktisch 0,1-1% (theoretisch 9,6%)
b) <u>photochemisch</u> (in freie Produktenthalpie):	praktisch: 15-16% (max 27%), incl. Speicherung in energie-reicher Verbindung Nachteile: Systeme für sichtbares Licht fehlen
c) in <u>elektrische Energie:</u>	praktisch: 10-16% (theoret 24% Si-Solarzellen) Nachteile: Preis: 5 · 10 <sup>4</sup> DM/kW (Kernenergie: 1,5 · 10 <sup>3</sup> DM/kW) Energie zur Herstellung ist erst in 20 Jahren zurückgewonnen
siehe hierzu: E Schumacher Chimia 32, 193(1978) H. Moesta Naturwissensch 63, 451(1976) H Labhart .. 64, 247(1977)	

Einige der Umwandlungsmöglichkeiten der Abb. 1 könnten in Zukunft *technisch* zur Energie-Umwand-

lung von Sonnenlicht genutzt werden. Jedoch sind die Entwicklungsrisiken gross für den Weg zu den schon anderweitig erreichten Zielen der Abb. 2 [5-10]. Der entscheidende Nachteil der praktisch im Weltraum und gelegentlich auf der Erde genutzten Si-Solarzellen ist ihr hoher Herstellungspreis sowie der für die Herstellung so hohe Energie-Einsatz. Synthetische Farbstoffe könnten demnach – zumindest theoretisch – konkurrieren mit den übrigen Möglichkeiten, zu billigeren anorganischen Solarzellen zu gelangen. Sie könnten auch Hilfsdienste leisten bei der Sensibilisierung von photochemischen Reaktionen, die zu energiereichen Verbindungen führen [1, 8]. Bei allen Unternehmungen, den Umwandlungswirkungsgrad der Si-Solarzellen zu erreichen ist zu beachten, dass Umwandlungswirkungsgrad und benötigte Fläche zur Einstrahlung im umgekehrten Verhältnis zueinander stehen; so benötigt man für ein 100 MW Kraftwerk eine Fläche von 1,5 km<sup>2</sup> bei einem Umwandlungswirkungsgrad von 10% sowie günstigen klimatischen Verhältnissen. Auch die Randbedingungen der Energie-Umwandlungseinheiten wie grossflächige Architektur, aufwendige und energieverbrauchende Zu- und Ableitungssysteme, etc. werden bei den Kosten- und Umweltbetrachtungen eine grosse Rolle spielen. Die Lösung dieser Probleme könnte erleichtert werden, wenn das know-how aus dem derzeit bedeutendsten Anwendungsgebiet der Halbleiter, der Elektronik und Mikroelektronik eingebracht wird in diese Problematik.

**Reaktionen angeregter Farbstoffmoleküle – Sensibilisierung**

Allen Energie-Umwandlungen, bei denen Licht in andere Energieformen umgewandelt wird, und wobei entweder halbleitende anorganische Systeme beteiligt sind oder den Farbstoffen selbst solche Eigenschaften zugesprochen werden können, ist gemeinsam, dass sie über den angeregten Zustand verlaufen. Der angeregte

Singulett-Zustand kann die bekannten Zustandsänderungen erfahren, wie Fluoreszenz, Übergang in den Triplett-Zustand (Intersystem Crossing) und Desaktivierung über Schwingungszustände (Internal conversion). Das angeregte Farbstoffmolekül kann jedoch auch mit der nächsten Nachbarschaft in Wechselwirkung treten. Hierbei sind drei Reaktionsmöglichkeiten denkbar:

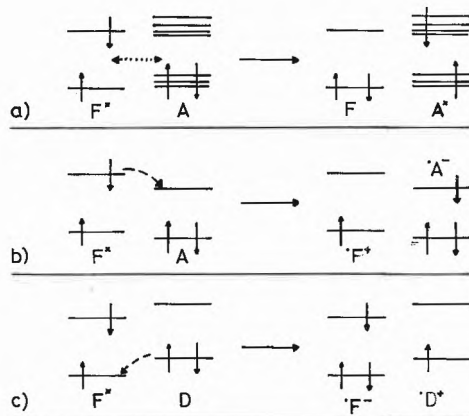
Energieübertragung auf einen Energie-Akzeptor (Abb. 3a), Elektronenübertragung auf einen geeigneten Elektronenakzeptor (Abb.3b) und Elektronenübertragung von einem geeigneten Elektronen-Donator auf das angeregte Farbstoffmolekül (Abb.3c).

Diese Reaktionen können in homogener Lösung, zwischen Lösung und Festkörper sowie zwischen zwei festen Phasen ablaufen. Die Gesetzmässigkeiten der drei Elementarreaktionen lassen sich zudem an geordneten Monoschichten beobachten. Die genannten verschiedenen Systeme werden von folgenden Arbeitsgruppen untersucht:

- a) homogene Lösung, *A. Weller* [11]
- b) Lösung/Halbleiter, *H. Gerischer* [12]
- c) feste Lösung/Halogensilber, *P. B. Gilman* [13, 14]
- d) fester Farbstoff/organischer Halbleiter, *P.J. Regensburger, J. W. Weigl (Xerox)* [15, 16], *J. Rochlitz, W. Wiedemann (Kalle)* [4, 17]
- e) Monoschichten, *H. Kuhn* [18, 19]

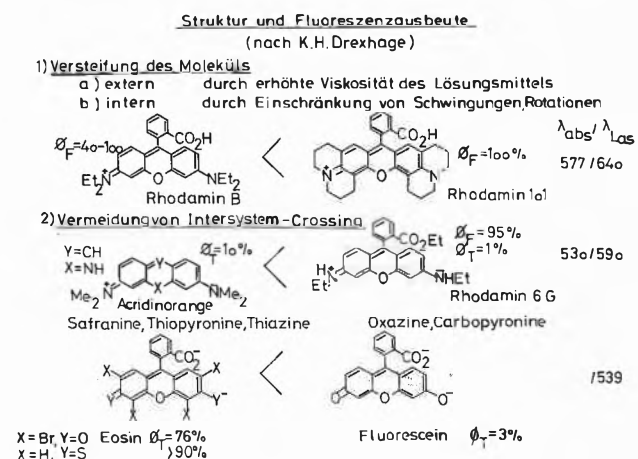
Wie empfindlich der angeregte Zustand innerhalb des Moleküls und durch die Nachbarschaft gestört werden kann, zeigen die Fluoreszenzeigenschaften von Farbstoffen in Abhängigkeit von der Struktur (Abb. 4) [20].

Abb. 3



Primärreaktionen angeregter Farbstoffmoleküle

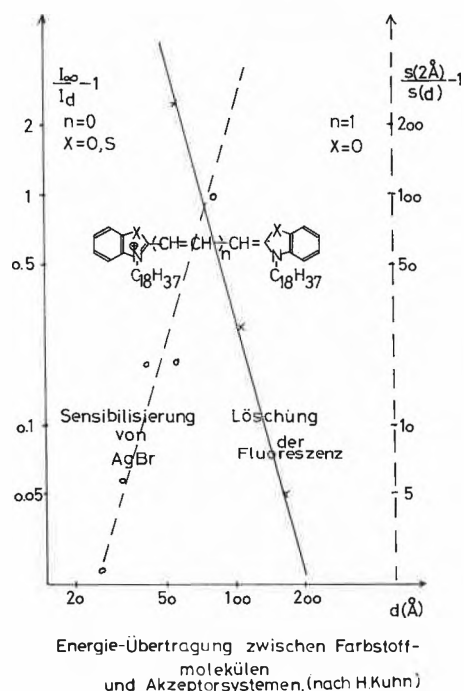
Abb. 4



Sowohl interne als auch externe Einschränkung von Schwingungen und Rotationen führt zu einer Erhöhung der Fluoreszenz-Quantenausbeute. Der Ersatz von Sauerstoff- oder Kohlenstoffatomen in Heterocyclen durch Stickstoff- oder Schwefelatome begünstigt dagegen das Intersystem-crossing ebenso wie die Einführung von Substituenten wie Br- oder S-(S=); die Folge ist eine drastische Verminderung der Fluores-

zenzquantenausbeute. Die Ausbeute der stimulierten Fluoreszenz weist in noch stärkerem Masse auf Desaktivierungsmöglichkeiten des angeregten Zustandes hin, da eine grosse Zahl von Anregungsprozessen in dem als Laser arbeitenden Farbstoff wirksam wird. Daher ist es bemerkenswert, dass gerade die wirkungsvollsten Laserfarbstoffe als effektive Sensibilisatoren von Halbleiterströmen dienen können. Sowohl die Fluoreszenz- wie auch die Sensibilisierungseigenschaften scheinen demnach abhängig zu sein von einem möglichst «stabilen», d.h. kaum zu desaktivierenden Anregungszustand.

Abb. 5

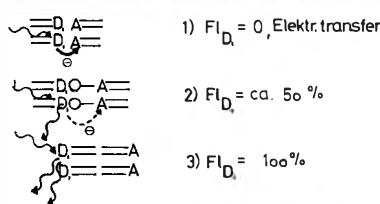


In Übereinstimmung damit befinden sich die Untersuchungsergebnisse von *Costa et al.* [21] über die Sensibilisierung von fotografischen Halogensilberschichten. Oxacyaninfarbstoffe mit guter sensibilisierender Wirkung zeigten im direkten Kontakt mit Silberbromid eine drastische Fluoreszenzlöschung gegenüber einer hohen Fluoreszenzausbeute im Gelatinesystem ohne Silberbromid. Andererseits zeigte der desensibilisierende Farbstoff Phenosafranin keine Fluoreszenzlöschung im Kontakt mit Silberbromid. Diese Versuche könnten sowohl mit Hilfe einer Energie-Übertragung als auch mit Hilfe einer Elektronen-Übertragung erklärt werden. Versuche im Arbeitskreis von *H. Kuhn* mit molekularen Monoschichten zeigen, dass es experimentelle Anordnungen gibt, in denen vorwiegend eine Energie-Übertragung [18, 22] vom Farbstoff zum Substrat stattfindet. So wurde an den folgenden Cyaninen sowohl für die Löschung der Fluoreszenz (Energie-Übertragung) als auch für die Sensibilisierung ein Förstersches Abstandsgesetz ( $d^{-1}$  bzw.  $d^{-4}$ ) gefunden (Abb. 5). Die bei diesen Versuchen zwischen den Energie austauschenden Systemen be-

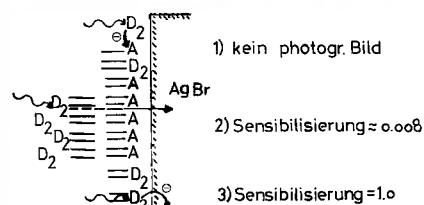
findlichen langkettigen Fettsäuren (Arachidat-Monoschichten) erlauben nur die Energie-Übertragung. Dies wird bei neueren Versuchen von *Möbius* bzw. *Steiger* und *Möbius* [19, 23] zur Konkurrenz zwischen Energie- und Elektronen-Übertragung deutlich (Abb. 6):

Abb. 6

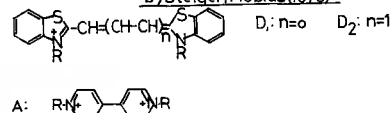
Fluoreszenz Energie- und Elektronentransfer



a) D. Möbius (1978)



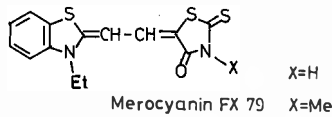
b) Steiger, Möbius (1979)



Beim unmittelbaren Kontakt zwischen den Farbstoffmolekülen und einem molekularen oder halbleitenden Akzeptor (AgBr) findet Elektronen-Transfer statt; die Fluoreszenz des Farbstoffs wird gelöscht; im Falle des AgBr als Akzeptor wird starke Sensibilisierung beobachtet. Bei Abstandsvergrößerung zwischen Farbstoffmolekülschicht und Akzeptorschicht vermindert sich der Umfang der Elektronen-Übertragung; die Folge ist Zunahme der Fluoreszenzintensität des Farbstoffs bzw. Ermöglichung einer Energie-Übertragung zum AgBr mit schwacher Sensibilisierung. Die in diesem letzteren Versuch (Abb.6b) an der Oberfläche des AgBr. befindlichen Akzeptormoleküle würden möglicherweise die Kohlenwasserstoffschichten durchtunnelnden Elektronen wie im ersten Versuch (Abb. 6a) abfangen.

Jene Versuchsanordnungen, bei denen ein elektrisches Feld zwischen Farbstoff und Halbleiter liegt, begünstigen die Elektronen-Übertragung, selbst wenn – wie im obigen Versuch – Potentialbarrieren existieren. Andererseits können Farbstoffe im direkten Kontakt mit Silberjodid – wie *H. Meier* zeigen konnte [24] – eine Fotovoltaizelle bilden; sie sind also in der Lage, durch Elektronenübertragung ein «inneres» elektrisches Feld aufzubauen. *H. Meier* beobachtete mit dem Mero-cyanin FX 79 (Abb. 7) bei Belichtung eine *negative* Aufladung des Silberjodids bis 200 mV, mit dem desensibilisierenden Rhodamin B jedoch eine *positive* Aufladung des Silberjodids bis 300 mV. Die Aufla-

Abb. 7



Merocyanin (A.K.Ghosh) X=CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H

dungsrichtung beweist eine Elektronenüberführung vom Sensibilisator zum Silberhalogenid bzw. vom AgJ zum Desensibilisator. Genau dies ist auch das Ergebnis einer Abschätzung der Lage der Energie-Niveaus in Relation zum Valenz- und Leitfähigkeitsband von Silberhalogenid für einige Cyaninfarbstoffe von Gilman et al. [13] (Abb. 8): Das angeregte Farbstoffmolekül injiziert Elektronen in das Leitfähigkeitsband und wirkt damit sensibilisierend ( $Ag^+ + e \rightarrow Ag^0$ ); ein desensibilisierender Farbstoff kann dagegen im angeregten Zustand Elektronen aus dem Valenzband übernehmen, wodurch die Latentbildentstehung verlangsamt wird. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen zur Supersensibilisierung durch Gilman [14] können diesen Mechanismus der Elektronen-Übertragung stützen.

Abb. 8

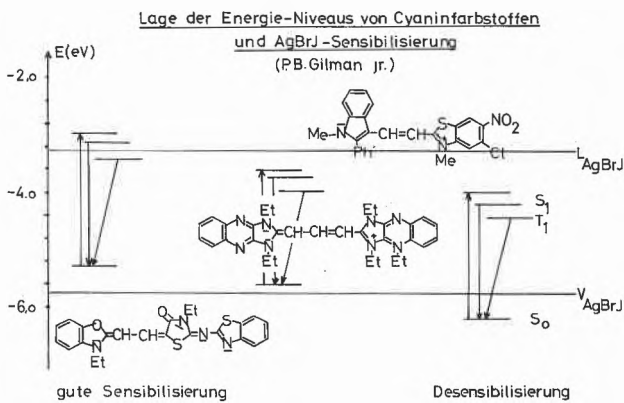
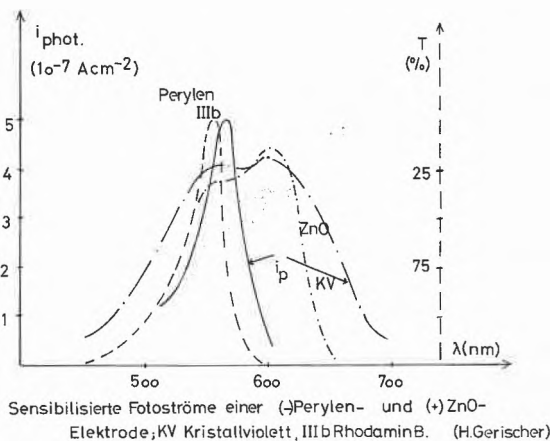


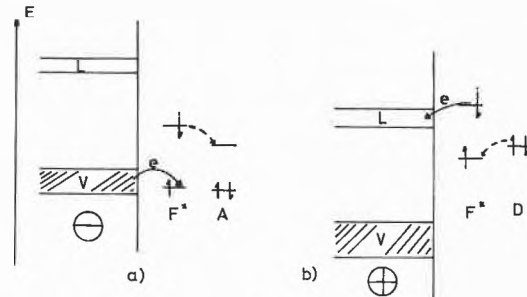
Abb. 9



Damit sind die Primärschritte der Sensibilisierung fotografischer Schichten identisch mit denen der Sensibili-

sierung von Fotoströmen in Halbleiter/Elektrolytzellen mit Hilfe von im Elektrolyt gelösten Farbstoffen, wie sie von H. Gerischer u. a. [12, 25] untersucht wurden. Diese sensibilisierten Fotoströme folgen in ihrer spektralen Abhängigkeit dem Absorptionsspektrum des Farbstoffs (Abb. 9).

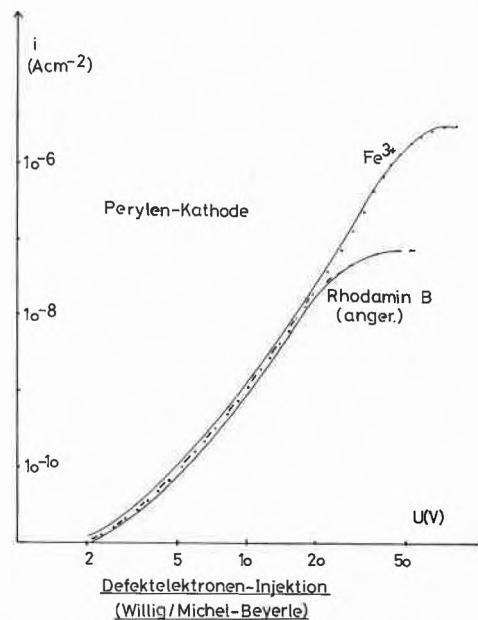
Abb. 10



Sensibilisierung und Supersensibilisierung der Fotoströme in Halbleiterelektroden  
(kathodisch bzw. anodisch polarisiert).  
L: Leitfähigkeits-, V: Valenzband

Sie kommen zustande, wenn der negativ polarisierte Halbleiter als Elektronendonator für das angeregte Farbstoffmolekül fungiert (Abb. 10a) oder wenn die angeregten Farbstoffmoleküle Elektronen in das Leitfähigkeitsband des positiv polarisierten Halbleiters injizieren (Abb. 10b). Beweisend für den Mechanismus der Elektronenübertragung ist u. a. ein Versuch von Michel-Beyerle [25] am Perylen, das bekanntlich ein ausgesprochener Elektronen-Donator ist. Bei kathodischer Polarisierung ist daher die Injektion von Defektelektronen bevorzugt; diese erfolgte nach derselben Strom-Spannungs-Charakteristik ganz gleich ob der angeregte Sensibilisator Rhodamin B oder das Redoxsystem  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  sie im Dunkeln bewirkte (Abb. 11).

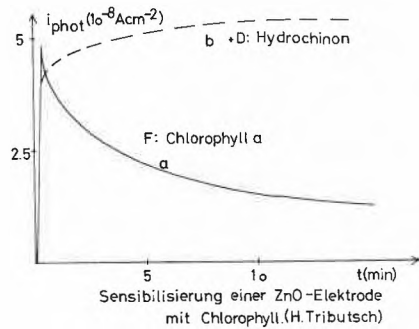
Abb. 11



zierung

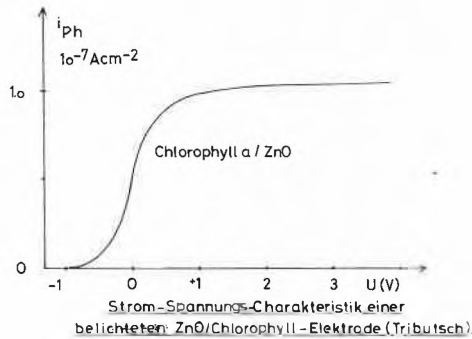
Weiterhin stützt auch die Supersensibilisierung der Halbleiter-Elektrolyt-Fotoströme den Mechanismus der Elektronen-Übertragung: Nur Reduktionsmittel mit ausreichendem Reduktionspotential verhelfen dem im Sensibilisierungs-Elementarakt oxidierten Farbstoff zu einer vollständigen Elektronenzahl und verhindern dadurch eine eventuelle photochemische Zerstörung, wie sie ohne Zugabe von Hydrochinon am Chlorophyll/ZnO-System von Tributsch beobachtet wurde [26] (Abb. 12).

Abb. 12



Nun könnte eingewendet werden, dass die geschilderten Sensibilisierungen durch Elektronenübertragung erfolgen, weil ein diese Übertragung erleichterndes Potential angelegt ist. Tatsächlich sind Fälle von Memming [27] und Tributsch [26] gefunden worden, in denen der sensibilisierte Fotostrom noch beim Potential 0 zu beobachten ist. Hierzu gehört auch das eben zitierte Beispiel der Chlorophyll/ZnO-Elektrode (Abb. 13), die damit einen fotogalvanischen Effekt zeigt. Dies ist analog zu dem von Meier gefundenen Fotovoltaeffekt an mit Merocyanin FX 79 sensibilisiertem Silberjodid.

Abb. 13

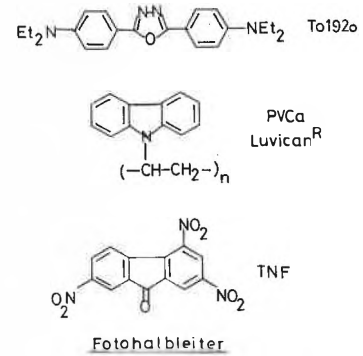


**Sensibilisierung von Fotoströmen in organischen Schichten**

Sowohl die Sensibilisierung der fotografischen Schichten als auch die der Fotoströme in Halbleiter-Elektroden liefern also Hinweise zur Umwandlung von Licht in elektrische Energie mit Hilfe von Farbstoffen. Bei der technischen Anwendung von Fotoleiterschichten in der Elektro- und Xerografie wird Licht in elektrische Energie von Fotoströmen umgewandelt. Die xero-

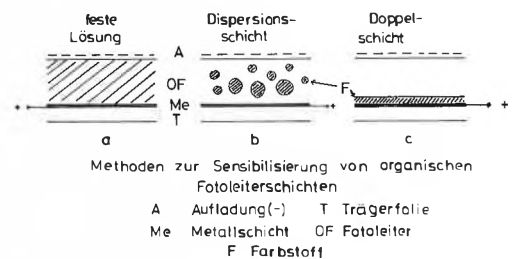
grafischen Kopiergeräte, die mit Selen als Fotoleiter arbeiten, sind jedermann bekannt. Die Funktion der Selschicht besteht darin, nach einer Aufladung im Dunkeln, an den anschliessend belichteten Stellen einen Abfluss der Ladungen zu gestatten. So entsteht ein latentes Ladungsbild, das mit einem elektrisch aufgeladenen, gefärbten Pulver entwickelt und dieses dann auf Papier übertragen werden kann. Die Funktion des Selen kann auch mit etwa gleicher Effektivität von organischen Fotoleitern übernommen werden, auf die nun eingegangen werden soll.

Abb. 14



Organische fotoleitende Schichten bestehen aus einer weitgehend im UV absorbierenden Elektronendonator- oder -akzeptorverbindung, deren Empfindlichkeit mit Hilfe von Sensibilisatoren bis weit in den sichtbaren Bereich ausgedehnt werden kann. Als solche fotoleitende Grundsubstanzen kommen z. B. die folgenden Verbindungen in Frage (Abb. 14) [28].

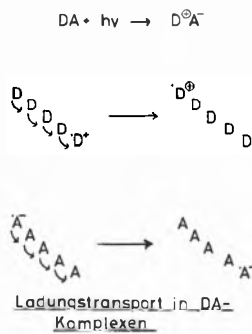
Abb. 15



Die Sensibilisierung kann durch den homogen verteilten Farbstoff, durch eine Farbstoff-Dispersion oder durch eine besondere Farbstoffschicht erfolgen (Abb. 15). An Stelle eines homogen verteilten Farbstoffs kann auch eine kürzerwellig absorbierende Elektronenakzeptorverbindung sensibilisierend wirken [29, 30, 28]. Die Wirkung der Elektronenakzeptoren wie z. B. des TNF (Abb. 14) besteht darin, dass durch Absorption im Bereich der sichtbaren CT-Absorptionsbande eine Elektronenübertragung stattfindet. Es entstehen Ladungsträger, nämlich Radikalkationen und -anionen mit zunächst noch fixierten Ladungen. Unter dem Einfluss des äusseren elektrischen Feldes können diese jedoch zwischen benachbarten gleichartigen Molekülen delokalisiert werden, d.h. transportiert werden. Ist die Konzentration von Donator- und Akzeptormolekülen

ausreichend gross, kann ein Ladungstransport sowohl der positiven Ladung als auch der negativen Ladung über verschiedene Molekülstränge als Radikalkation- bzw. Radikalanionzustand erfolgen (Abb. 16).

Abb. 16



Dieser Ladungstransport wird erleichtert, wenn ein Partner des CT-Komplexes eine gewisse Vororientierung besitzt, wie in dem polymeren Donator Polyvinylcarbazol (Abb. 14). Mit TNF (Abb. 14) bildet es einen nicht kristallinen 1:1 CT-Komplex, der zusammen mit den wirkungsvollen anorganischen Fotoleitern wie Selen zu den empfindlichsten Systemen zählt, die in Kopiergeräten eingesetzt werden können [30]. Der Mechanismus der Sensibilisierung organischer Fotohalbleiter durch Farbstoffe kann beschrieben werden wie derjenige durch Elektronenakzeptoren; das angeregte Farbstoffmolekül wirkt als Elektronenakzeptor (Abb. 17).

Abb. 17

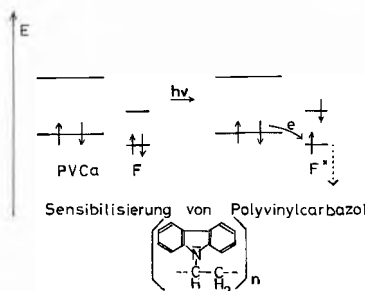


Abb. 18

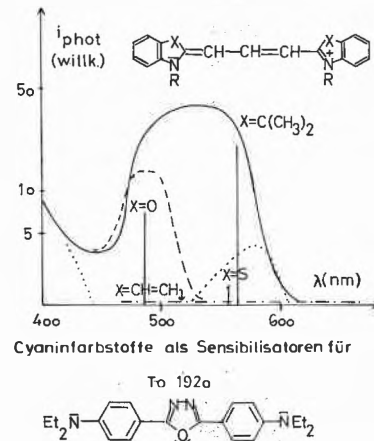
Substituenteneinfluss auf die Sensibilisierung von elektrototografischen Luvican-(PVCa)-Schichten (I. Minegishi)

Farbstoff	Substituent	$\lambda_{abs}$ (nm)	$E_{1/2}$ (Lux.sec)	Hammett- $\sigma$ -Konst.
	OCH <sub>3</sub>	591	110	-0.27
	CH <sub>3</sub>	586	130	-0.17
	H	581	51	0.0
	Br	590	86	+0.23
	NO <sub>2</sub>	617	33	+0.78
	H		6.0	0.0
	OCH <sub>3</sub>		7.2	-0.27
	NMe <sub>2</sub>		11.2	-0.6
	OCH <sub>3</sub>	545	63	-0.27
	H	552	42	0.0
	J	570	259	+0.28
	NO <sub>2</sub>	599	81	+0.78

In dem gewählten Beispiel (PVCa) sorgt das angelegte elektrische Feld für die Trennung der Ladungsträger und für den Transport der dabei innerhalb der Kette

von Carbazolresten erzeugten Defektelektronen (Radikalkationzustände des Carbazols). Dieser Mechanismus wird gestützt durch Arbeiten von Morimoto [31] und Minegishi [32], denen entnommen werden kann, dass bei Erhöhung der Elektronenaffinität des Farbstoffs die Sensibilisierungswirkung steigt: Abb. 18; bei der Sensibilisierung von To 1920 (Abb. 14) sind wir zum gleichen Ergebnis gelangt (Abb. 19).

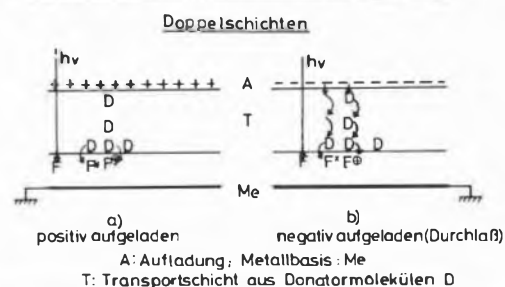
Abb. 19



Die Sensibilisierung von Fotoleiterschichten mit Hilfe von Farbstoffdispersionen hatte den Vorteil, dass man bisher wenig untersuchte Pigmentfarbstoffe auf ihre Sensibilisierungsfähigkeit untersuchen konnte [33,34,4]. Nicht vorhersehbare Einflüsse der verschiedenen Modifikationen der Pigmentfarbstoffe sowie wahrscheinlich auf die Vielzahl der Korngrenzflächen zurückzuführende hohe Fehlstellenkonzentrationen verleihen diesen Schichten besondere Eigenschaften, auf die hier nicht eingegangen werden soll (siehe hierzu [4]). Ihre schwer zu erreichende Reproduzierbarkeit lenkte die Aufmerksamkeit auf die Entwicklung der Doppelschichten (Abb. 15c).

Erstmals wurde eine solche Doppelschicht-Sensibilisierung von Regensburger am PVCa mit Selen durchgeführt [15], eine Idee, die letztlich auf die nobelpreisgewürdigten Transistor-Ideen des einstigen Xerox-Mitarbeiters Bardeen [35] zurückgeht. In weiterer Verfolgung dieser Idee wurden in verschiedenen Industrielaboratorien, vor allem bei Xerox und Kalle-Hoechst Doppelschichten aus einer dünnen Farbstoff- und einer dicken Fotoleiterschicht untersucht. In diesen Schich-

Abb. 20 Gleichrichterwirkung fotoleitender Farbstoff-(F)-Doppelschichten



ten übernimmt die Farbstoffschicht die Ladungsträgererzeugung (Sensibilisierung), die Schicht mit dem nur im UV absorbierenden organischen Fotoleiter den Ladungstransport (Abb. 20). Da die Fotoleitermoleküle je nach ihrem Charakter als Elektronendonator oder -akzeptor bevorzugt nur eine Ladungsträgerart transportieren können (Donatormoleküle sind geeignet zum Defektelektronentransport: p-Halbleiter, Akzeptormoleküle zum Elektronentransport: n-Halbleiter) resultiert der charakteristische Gleichrichtereffekt, der in Abb. 20 schematisch dargestellt ist. Nur bei negativer Aufladung einer Donator/Farbstoffschicht beobachtet man einen sensibilisierten Fotostrom.

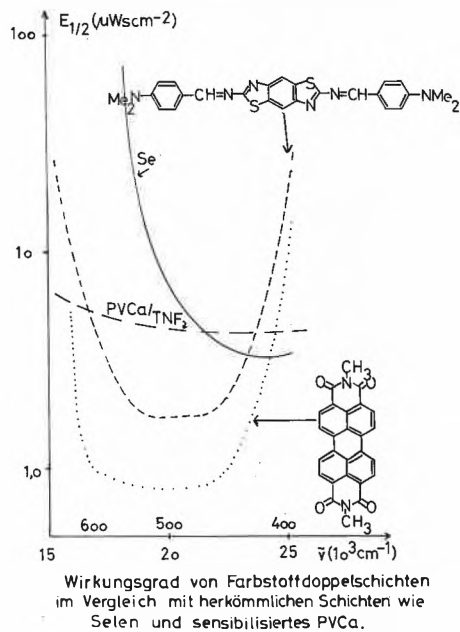


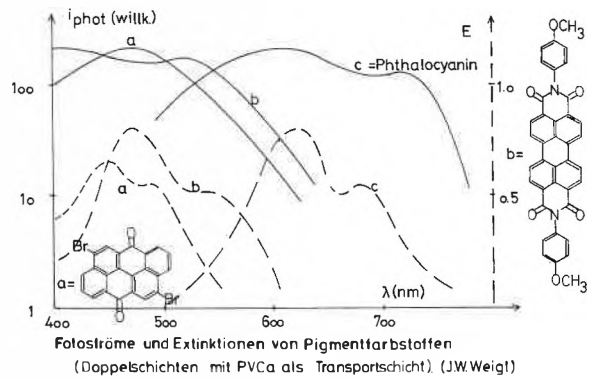
Abb. 21:  $E_{1/2}$  ist die nötige Energie zur Entladung einer Schicht bis auf die Hälfte der ursprünglichen Spannung

Diese Doppelschichtsysteme sind einerseits wertvoll als Modellsysteme zur Untersuchung von Ladungsträgererzeugung und Ladungstransport, andererseits übersteigen ihre elektrofotografischen Empfindlichkeiten in einigen Fällen diejenigen des Selen und des PVCa/TNF-Systems beträchtlich (Abb. 21); so konnte beim Perylenpigment eine Quantenausbeute von 0,3 gefunden werden [36]. Weiterhin ist die Art ihrer Herstellung – Aufdampfen eines Farbstoffs im Hochvakuum auf eine metallisierte Folie und Beschichten mit einem Fotoleiter-Polymeren-Gemisch – einfacher Stand der Technik.

Für die Transportschicht kommen solche Materialien in Frage, die wie PVCa, Polyvinylpyren oder To 1920 besonders leicht Defektelektronen transportieren können, oder die wie 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF) leicht Elektronen transportieren können. Von den Farbstoffschichten muss dann die komplementäre Ladungsträgerart transportiert werden.

An drei exemplarischen Farbstoffen konnte Weigl zeigen, dass sich die Farbstoffe in der Doppelschicht wie

Abb. 22



Sensibilisatoren verhalten [16]: die Fotoleitfähigkeit folgt genau den Absorptionsspektren (Abb. 22). Die Absorptionen der drei Farbstoffe überdecken das gesamte sichtbare Spektrum, ein Mechanismus der Energieübertragung ist daher unwahrscheinlich. Für die wahrscheinlichere Ladungsträgerinjektion spricht die starke Feldstärkenabhängigkeit der sogenannten xerografischen Ausbeute (Abb. 23). Bei einer Energie-

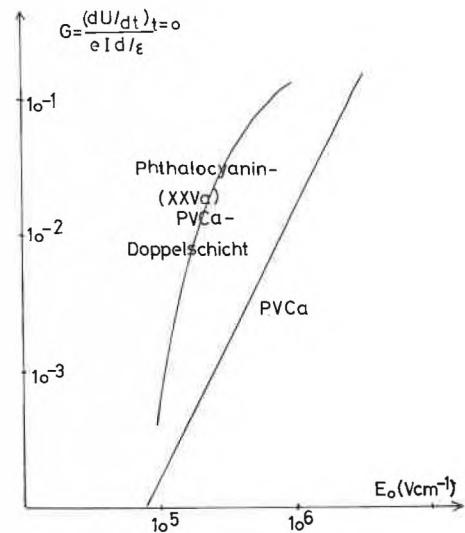
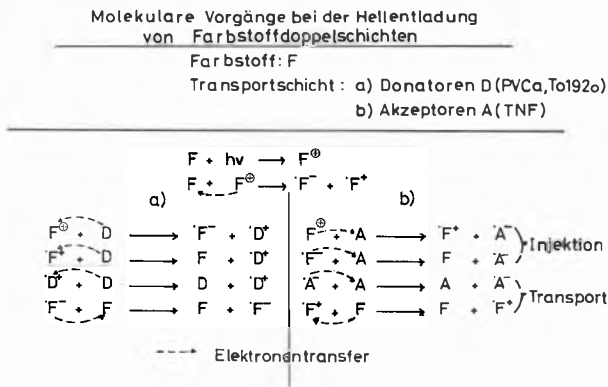


Abb. 23: Feldstärkenabhängigkeit einer Farbstoff-Doppelschicht mit PVCa als Transportmaterial im Vergleich zu der reinen Transportschicht [16].

Übertragung müsste die Feldstärkenabhängigkeit dieser modifizierten Quantenausbeute beim reinen PVCa und bei der Doppelschicht mit einer PVCa-Transportschicht identisch sein, da die Ladungsträger in beiden Fällen innerhalb der PVCa-Schicht erzeugt würden [16]. Tatsächlich besitzt die Ausbeute-Feldstärke-Charakteristik der Abb. 23 in grossen Bereichen (Phthalocyanindoppelschicht) das gleiche Steigungsmass wie die Strom-Spannungscharakteristik der Perylen/Rhodamin B bzw. Perylen/ $Fe^{3+}$ -Zelle in der Abb 11. Dies deutet auf einen gleichartigen Injektionsmechanismus hin. Damit lassen sich folgende molekularen Vor-

gänge für den Mechanismus der Fotoleitung in Farbstoff-Doppelschichten formulieren (Abb. 24). Sowohl angeregte Farbstoffmoleküle als auch innerhalb des Farbstoffs durch Ladungstrennung (Feldeinwirkung) erzeugte Radikalionenzustände können sich an der Ladungsträgerinjektion beteiligen.

Abb. 24



Zunächst ist es aber entscheidend für eine hohe Quantenausbeute des Fotostroms, dass in möglichst geringem Umfang der angeregte Singulett-Zustand durch Konkurrenzreaktionen desaktiviert wird. So kann die Fluoreszenz als Konkurrenz zur Ladungsträgererzeugung durch steigende Feldstärken eingeschränkt werden (Abb. 25) [39, 40]. Wir hatten schon oben (Abb. 6) gesehen, wie auch Farbstoffmonoschichten, die im direkten Kontakt mit einem Halbleiter stehen, ihre Fluoreszenzfähigkeit einbüßen; es erfolgt dabei Injektion von Ladungsträgern in den Halbleiter.

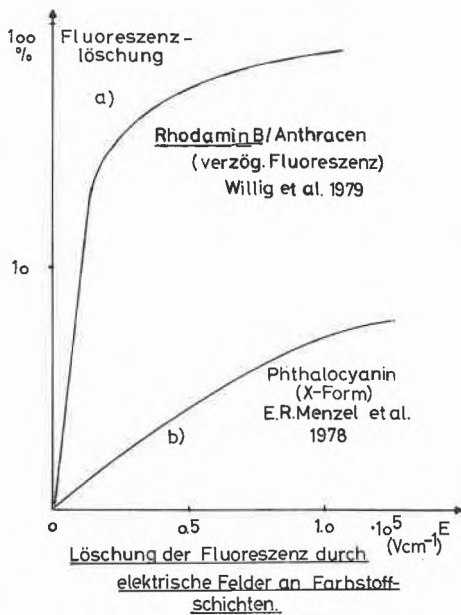
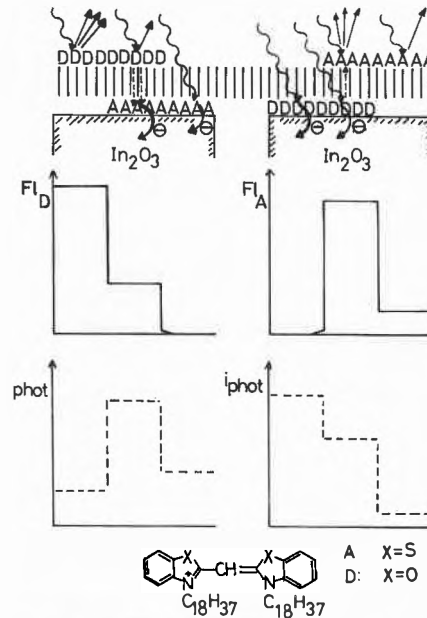


Abb. 25: Fluoreszenzlöschung durch elektrische Felder: a) Anthracenelektrode mit Rhodamin B-Elektrolytlösung [39]; b) elektrofotografische Schicht (dispertiertes Phthalocyanin) [40].

Dieser Effekt ist auch wirksam, wenn die Farbstoffmoleküle durch Energieübertragung angeregt werden



Fluoreszenz und Fotoströme organisierter Farbstoffmonoschichten im Kontakt mit einem Halbleiter (Arden Fromherz) 1978

Abb. 26: Zur Konkurrenz zwischen Fluoreszenz, Energie-Übertragung und Injektion von Ladungsträgern (Fotoströme) in organisierte Farbstoffmonoschichten im Kontakt mit einem Halbleiter (mit positivem Hilfspotential):

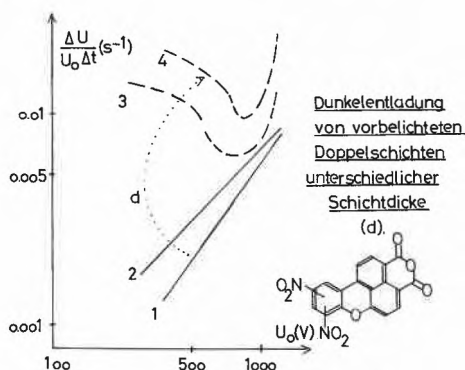
- a) mittlerer Teil der Versuchsanordnung: Energie-Übertragung zu A vermindert die Fluoreszenzintensität von D; angeregte A-Moleküle injizieren Elektronen in den Halbleiter;
- b) linker Teil der Versuchsanordnung: angeregte D-Moleküle fluoreszieren im Kontakt mit dem Halbleiter überhaupt nicht; es erfolgt nur Elektroneninjektion; mittlerer Teil der Versuchsanordnung: die angeregten D-Moleküle übertragen teilweise ihre Anregungsenergie auf A-Moleküle, daher Verminderung des Fotostroms und Fluoreszenz der A-Moleküle [41].

(Abb. 26, linke Seite: Fluoreszenzlöschung durch Energie-Übertragung und anschließende Elektroneninjektion); andererseits kann die Energie-Übertragung ebenso wie die Fluoreszenz die Wahrscheinlichkeit der Ladungsträgererzeugung vermindern (Abb. 26, rechte Seite: Abnahme des Fotostroms durch Energieübertragung mit anschließender Fluoreszenz) [41].

Farbstoffdoppelschichten aus dem besonders gut Defektelektronen transportierenden To 1920 und solchen Pigmentfarbstoffen, die dank mehrerer Carbonylfunktionen für den Elektronentransport geeignet sind, ergaben besonders hohe Empfindlichkeiten (Abb. 21) (Zusammenstellung in [4]). Zu diesen Pigmenten zählen die Perylentetracarbonsäure-, Benzothioxanthendicarbonsäure-, die Thioindigo- und chinoiden Pigmente.

Der Einfluss der Elektronentransport-Eigenschaften der Farbstoffe äussert sich in der Schichtdicken-Abhängigkeit der Dunkel- und Fotoströme. Doppelschichten mit relativ dicken (0,2 μ) Farbstoffschichten zeigen nach definierter Vorbelichtung bei niedrigen Spannungen einen um eine Zehnerpotenz höheren Dunkelstrom als die ca. 1/10 dünneren Farbstoffschichten (Abb. 27).

Abb. 27



Die bei der Vorbelichtung gebildeten Ladungsträger sind in den dickeren Schichten nicht vollständig «abtransportiert» worden. Mit zunehmender Schichtdicke des Farbstoffs in den Doppelschichten wächst auch das Steigungsmass der Spannungsabhängigkeit der Fotoströme, das bei Doppelschichten generell grösser ist als bei homogenen Schichten [4]. Demnach ist der Elektronentransport in der Farbstoffschicht behindert; erst mit stärker zunehmender Spannung werden mehr Ladungsträger freigesetzt.

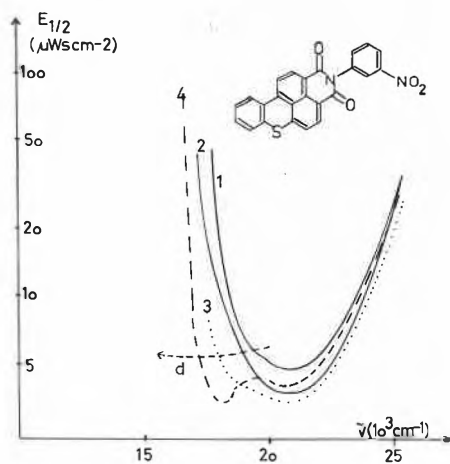


Abb. 28: Aktionsspektren von Doppelschichten mit unterschiedlichen Farbstoffdicken [4].

Das Maximum der spektralen Empfindlichkeit hat die Tendenz, sich mit steigender Schichtdicke nach längeren Wellen zu verschieben (Abb. 28). Es befindet sich dann in der Flanke des Absorptionsmaximums; die höhere Empfindlichkeit besteht also in dem Wellenlängenbereich, für den eine grössere Eindringtiefe des Lichts möglich ist. Demnach werden die Ladungsträger nicht nur an den Grenzflächen der Doppelschicht erzeugt, sondern in der gesamten Tiefe der Farbstoffschicht.

Welchen Einfluss hat die Struktur der Farbstoffe auf die Empfindlichkeit der Doppelschichten? An Indigo-Doppelschichten fand Wiedemann eine Vergrösserung der Fotoströme (Empfindlichkeit) durch Mehrfachsubstitution mit Halogenen und eine Überlegenheit so-

wohl der Thio- als auch der Bromverbindungen (Abb. 29) [17]. Auch die Benzo-thio-xanthendicarbonsäure-Pigmente erwiesen sich als wirkungsvoller als die O-Anlagen. Ausserdem fanden wir eine Reihe von Farbstoffen mit einem S-Heterocyclus, die hervorragende Empfindlichkeiten aufweisen (z.B. Abb. 21). Allgemein lässt sich festhalten:

Für Doppelschichten hoher Empfindlichkeit sind Farbstoffe geeignet, die einerseits hohe coloristische Echtheit aufweisen, bei denen also die Ladungsträgererzeugung nicht durch konkurrierende Prozesse gestört wird, und die andererseits Atome mit hoher Polarisierbarkeit besitzen.

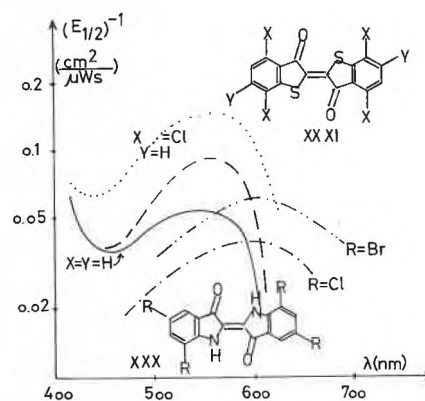


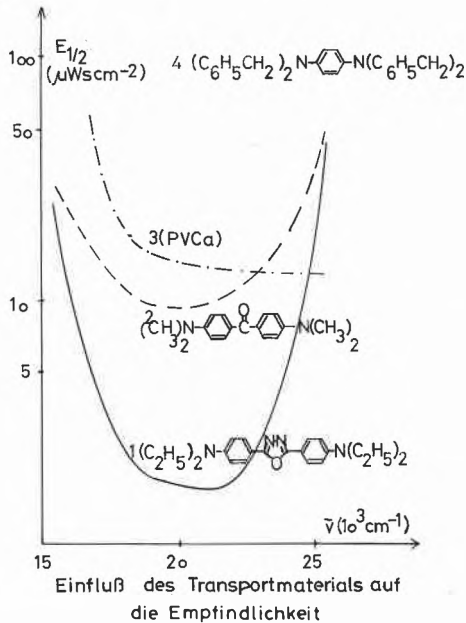
Abb. 29: Effekt leicht polarisierbarer Substituenten auf die Empfindlichkeit (reziproke Energie zur Entladung der Schichten) von Doppelschichten mit Indigo- und Thioindigo farbstoffen [17].

Diese letztere Bedingung dient einem verbesserten Transport der Ladungen. Nach Zusammenstellungen von Meier [24] und Kossmehl [42] kommen einer grossen Zahl von S-Heterocyclen und von Polymeren mit S-heterocyclischen Untereinheiten eine bis zu 7 Zehnerpotenzen höhere Dunkelleitfähigkeit zu als vergleichbaren Verbindungen ohne S. Diese erhöhte Dunkelleitfähigkeit gipfelt in den metallischen Leitfähigkeiten der CT-Komplexe des Tetrathio- und Tetraselenofulvalens sowie in der noch nicht endgültig gesicherten Supraleitfähigkeit des polymeren Schwefelstickstoffs [43, 44, 45]. Die Ursache für die erhöhte Dunkelleitfähigkeit und für die von uns beobachtete erhöhte Fotoleitfähigkeit der S-Heterocyclen ist in einer grösseren Elektronenaustauschgeschwindigkeit auf Grund der grösseren Polarisierbarkeit zu suchen. In Lösung, also ohne Einwirkung eines äusseren Feldes, wurden für angeregte Thiazin- und Selenazinfarbstoffmoleküle zehnmals höhere Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten gemessen als für den analogen Oxazinfarbstoff [46]. Die molekularen Vorgänge im Mechanismus der Fotoleitung von Doppelschichten werden also ebenso von unterschiedlichen «Nukleophilitäten der Reaktionspartner» beherrscht, wie die Reaktionen in Lösung z.B. beim Elektronenübergang zum angeregten Rhodamin B-Molekül, der nur vom Jodid-Ion aus möglich ist. Dieser Elektronenübergang

ist die Ursache für die vollständige Löschung der Fluoreszenz im Rhodamin B-Jodid.

Eine Veränderung des Materials der Transportschicht hinsichtlich dessen Donatorkraft führt zu drastischen Änderungen der Empfindlichkeit (Abb. 30). Die Defekt-elektroneninjektion kann nur dann optimal sein, wenn das oberste besetzte Orbital der Donatormoleküle über dem der Farbstoffmoleküle liegt.

Abb. 30

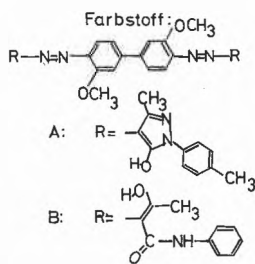


Wählt man als Ladungstransportschicht-Material einen Elektronenakzeptor, dann werden Farbstoffe benötigt,

Abb. 31

Dunkel- und Hellentladung von Farbstoffdoppelschichten auf einer Basis aus Gold

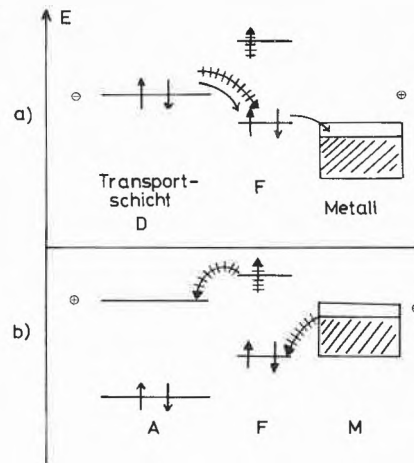
Farbstoff	Transportmolekül	Halbwertszeit		Vorzeichen Schichtaufladung
		Dunkelentladung sec	Hellentladung msec	
A	To 1920	2,1	1600	-
A	TNF	3,8	38	•
B	To 1920	1,2	615	-
B	TNF	4,5	45	•



die Donatoreigenschaften besitzen, d.h. solche, die bevorzugt Defektelektronen transportieren können. Methoxy-substituierte Bisazofarbstoffe besitzen diese Eigenschaft; sie zeigen nur mit TNF in der Transportschicht und bei positiver Schichtaufladung hohe Empfindlichkeiten.

Kombiniert man diese p-leitenden Farbstoffe auf einer Metallbasis mit hoher Austrittsarbeit (Gold) mit dem ebenfalls p-leitenden Donator To 1920, dann ist ein hoher Dunkelstrom und ein sehr kleiner Fotostrom zu beobachten; werden diese Farbstoffe jedoch mit dem n-leitenden Akzeptormolekül TNF auf Gold kombiniert, so resultieren Doppelschichten mit schwacher Dunkelentladung bei positiver Aufladung aber grossen Fotoströmen (Abb. 31). Das Energieniveauschema der Abb. 32 erklärt dieses unterschiedliche Verhalten. Bei positiver Aufladung der Metallbasis vermag ein Metall mit hoher Austrittsarbeit, Defektelektronen in die Farbstoffschicht zu injizieren. Dieser Vorgang ist schon im Dunkeln möglich; die Defektelektronen können dann unter dem Feldeinfluss bis zur Transportschicht wandern, wo sie durch Elektronen aus der Donatorschicht neutralisiert werden können; die Folge davon sind in die Donatorschicht injizierte Defektelektronen. Bei Belichtung ist keine nennenswerte Verstärkung des Elektronentransports zu erwarten. Im zweiten Fall mit Akzeptormolekülen in der Transportschicht (Abb. 32b) ist im Dunkeln keine Elektroneninjektion möglich; erst die angeregten Farbstoffmoleküle bewirken eine Elektroneninjektion in die Akzeptorschicht; die verbleibenden Defektelektronen werden in der Farbstoffschicht zur Metallgrenze transportiert, wo ihre Neutralisation stattfindet.

Abb. 32



Energieniveauschema für Ladungsträgerinjektionen in Farbstoffdoppelschichten mit Gold-Elektroden

— Elektronenübergang im Dunkeln  
 - - - - - " " bei Belichtung  
 a) Transportmoleküle D = To 1920  
 b) " " A = 2,4,7-Trinitrofluorenon

Sowohl ein erleichterter Transport von Ladungsträgern als auch Ladungsträgerinjektionen im Dunkeln

sind von Farbstoffen zu fordern, die in Fotovoltazellen Verwendung finden sollen.

**Fotospannungen in Farbstoffschichten**

Schon den früheren Arbeiten über Farbstoffe als Bestandteile von Fotovoltazellen, verknüpft mit den Namen *Akamatu* [47], *Calvin* [48], *Kallmann* [49], *Meier* [24], *Nelson* [49] und *Putseiko* [50], kann eine Betrachtung der Farbstoffe als Halbleiter entnommen werden. Einige Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Abb. 33 zusammengestellt. Die bemerkenswerten Fotospannungen sind jedoch meist verknüpft mit sehr geringen Umwandlungswirkungsgraden, wie z. B. bei den Farbstoffen, die von Meier auch mit anorganischen Halbleitern kombiniert wurden (Abb. 34).

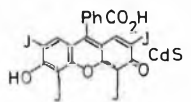
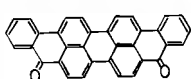
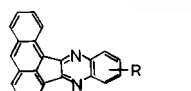
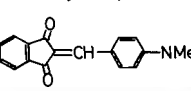
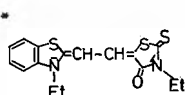
	o.5 V	Nelson	1958
Phthalocyanin, o-Chloranil	o.1 V	Calvin	196o
	o.3 V 1o-8W	Akamatu	1961
Tetracen + TCQD	4.1o-6A 2.1o-8 W	Golubovic	1967
	3.1o-7W	"	
Pinacyanol, CdS	o.5 V	Nelson	1960
	12 V	Mukherjee	1971
Mg-Phthalocyanin	o.9 V	Ghosh	1974
VO-Phthalocyanin	2.2%	Komissarow	1978

Abb. 33: Fotospannungen bzw. Leistungsabgaben verschiedener Fotovoltazellen [47, 48, 49, 51, 52, 53, 54].

Abb. 34

Fotospannungen von Farbstoff/CdS- und Farbstoff/Ag-Systemen (H Meier)

Farbstoff	$\Delta U_{CdS}$	$\Delta U_{Ag}$	(mV)
Agfa 1o *	28o	25o	
Erythrosin		2oo	
Pinacyanol	3oo	11oo	
Malachitgrün	3o	7oo	
Kristallviolett	3o	9oo	
Rhodamin B		12oo	
Orthochrom T		11oo	
Phenosafranin		8oo	
Phthalocyanin	21o		



max. Leistung der Al<sub>10</sub>/CdS-Zelle:  
1.1 · 10<sup>-3</sup> μW (2 · 10<sup>-6</sup> %)

Zur Erklärung des Fotovolta-Effektes an Farbstoffen werden diese wie p- bzw. n-leitende Halbleiter behandelt [24]. Daraus resultieren die Modellvorstellungen der Abb. 35, nach denen z.B. von einem Metall mit kleiner Elektronenaustrittsarbeit im Dunkeln Elektronen in einen p-leitenden Farbstoff diffundieren und damit ein inneres elektrisches Feld aufbauen (Schottky-Barriere) können. Analog können Elektronen im Dunkeln aus einem n-leitenden Farbstoff in einen p-leitenden Farbstoff diffundieren. In beiden Fällen sorgt dieses an den Kontaktflächen entstandene innere Feld für eine Ladungsträgertrennung, sobald innerhalb des Feldbereichs angeregte Zustände durch Lichteinstrahlung erzeugt werden. Die Folge der Ladungsträgertrennung ist der Aufbau einer Fotospannung mit Elektronenquellen am Metall Me<sub>1</sub> bzw. am n-leitenden Farbstoff (Abb. 35). Aus der Modellvorstellung

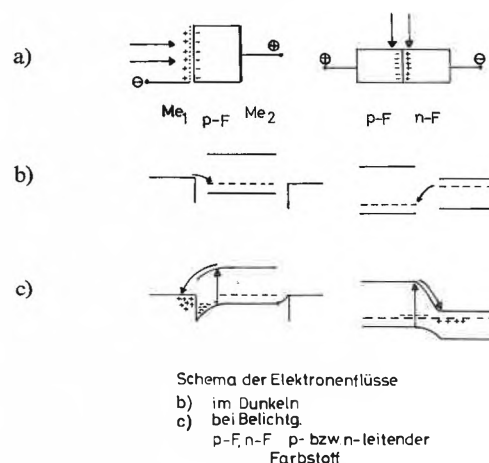


Abb. 35: Zur Entstehung einer Fotospannung an den Grenzflächen von Farbstoffen:

- a) Polarität der belichteten Fotovoltazellen;
- b) Ausbildung der Schottkybarrieren zwischen Farbstoff und einem Metall mit kleiner Austrittsarbeit (Me<sub>1</sub>) bzw. zwischen zwei Farbstoffen; ein Metall mit höherer Austrittsarbeit (Me<sub>2</sub>) bildet einen ohmschen Kontakt;
- c) angeregte Zustände der Farbstoffe im Bereich der Schottkybarriere dissoziieren in Ladungsträger.

der Abb. 35 ist auch die Gleichrichterwirkung solcher Zellen im Dunkeln abzuleiten: Stromdurchlass erfolgt nur, wenn das Metall mit der kleinen Austrittsarbeit (Me<sub>1</sub>) negativ geladen ist. Bei einem Metall hoher Austrittsarbeit (Me<sub>2</sub>) ist die Schottky-Barriere schwächer ausgeprägt oder überhaupt nicht vorhanden; unter diesen Bedingungen sollte man an der Farbstoff-Me<sub>2</sub>-Zelle ohmsches Verhalten beobachten. Genau diese Erscheinungen zeigt die Abb. 36 am Beispiel einer Metall/Chlorophyllzelle [55].

Im Gegensatz zu den Anstrengungen, organische Ersatzmaterialien für den Fotoleiter Selen oder organische Systeme mit metallischer Leitfähigkeit zu finden, haben alle bisherigen Versuche, die Leistungsfähigkeit von Silizium als Fotovoltazelle zu erreichen, keinen Erfolg gehabt (Abb. 37). Erst im letzten Jahr wurden

Abb. 36

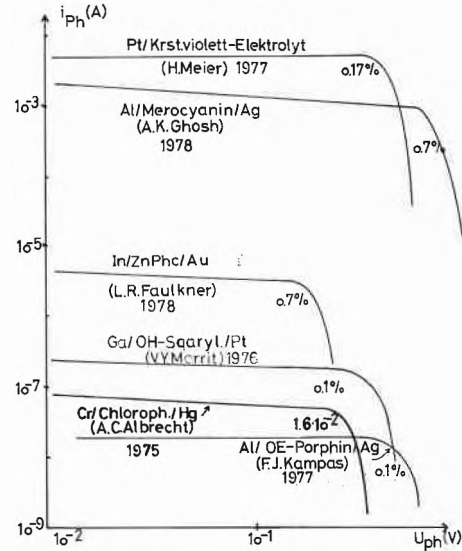
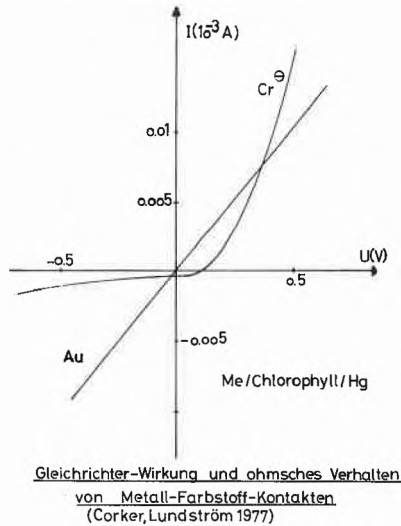


Abb. 38: Strom-Spannungscharakteristiken und Wirkungsgrade von Farbstoff-Fotovoltazellen [60, 61, 64, 65, 66]; zum Vergleich eine kombinierte Fotovolta-fotogalvanische Zelle mit Kristallviolett [63].

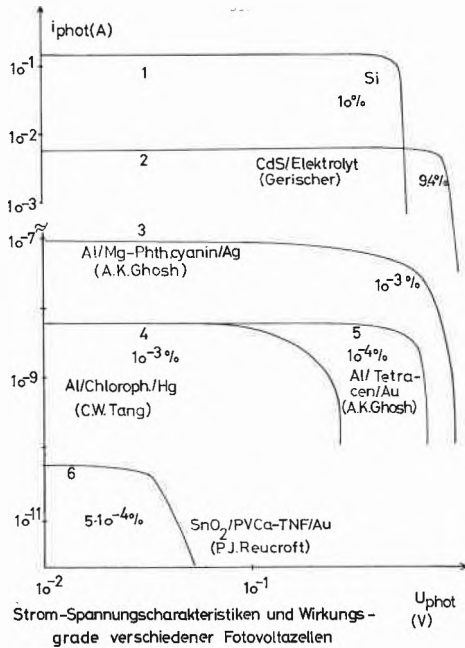
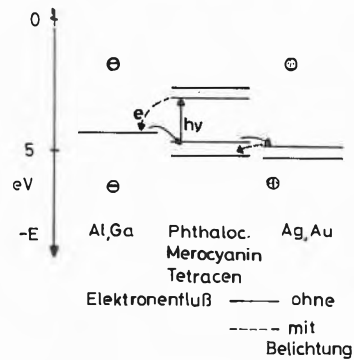


Abb. 37: Strom-Spannungscharakteristiken und Wirkungsgrade verschiedener Fotovoltazellen; zum Vergleich eine anorganische fotogalvanische Zelle (CdS) und Silizium [56, 57, 58, 59].

Farbstoffe gefunden, die knapp an die 1%-Grenze im Umwandlungswirkungsgrad kommen (Abb. 38) [60, 61]. Bemerkenswert an diesen Farbstoffen ist a) beim Merocyanin von Ghosh [60] die beiden aus anderen Versuchen (Abb. 7 [24]) schon bekannten Schwefelheterocyclen und b) beim Zink-Phthalocyanin von Faulkner [61] der für eine Solarzelle optimale Absorptionsbereich (s.u.). Unter Verwendung von Literatur bekannten Energie-Werten [62, 57] lässt sich ein Energieniveau-Modell für die beschriebenen Fotovoltazellen aufstellen (Abb. 39). Es ist in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Halbleitermodell für Fotovoltazellen (Abb. 35). Danach ist der entscheidende Teil der Zellen die Farbstoff-Metall-Grenzfläche, die der Bereich für die Ladungsträger-

Abb. 39

Schema der Energieniveaus einiger Fotovoltazellen:



erzeugung ist. Die Aktionsspektren der Abb. 40 beweisen dies: Bei Belichtung durch die vordere (halb-durchlässige) Metallelektrode stimmen Aktionsspektrum und Absorptionsspektrum überein; nicht dagegen beim Belichten durch die hintere (ohmsche) Elektrode, wobei die Aktionsmaxima in den Flanken der Absorptionsspektren liegen. Nur das Licht, das bis zur vorderen Elektrode dringt, trägt dort zur Ladungsträger-Erzeugung bei.

Die bisherigen Arbeiten an Farbstoff-Fotovoltazellen erlauben noch keine Systematik zur Beziehung zwischen Farbstoffstruktur und Wirkungsgrad. Auch die Frage nach der prinzipiellen Möglichkeit, die anorganischen Solarzellen hinsichtlich Wirkungsgrad und Stabilität zu erreichen, lässt sich bisher nicht beantworten. Nach den Erfolgen mit Farbstoff-Doppelschichten für fotoleitende Systeme (Selenersatz) und mit metallisch leitenden CT-Komplexen, sowie nach der Annäherung an die 1%-Wirkungsgrad-Schwelle

sind Wirkungsgrade bis zu 10% mit organischen Farbstoffen nicht auszuschliessen.

Abb. 40

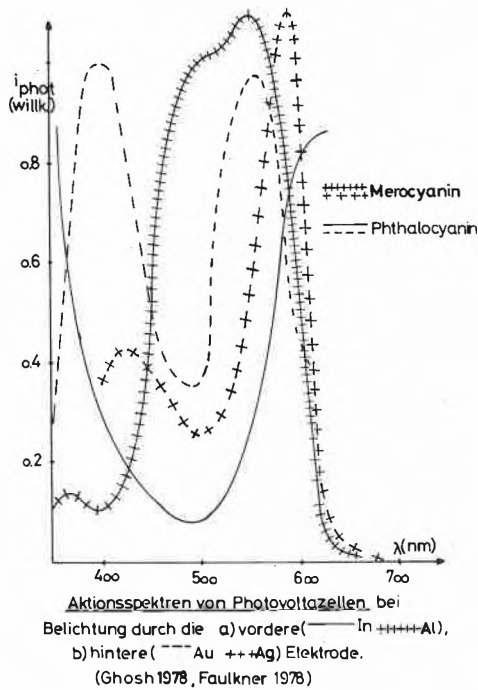
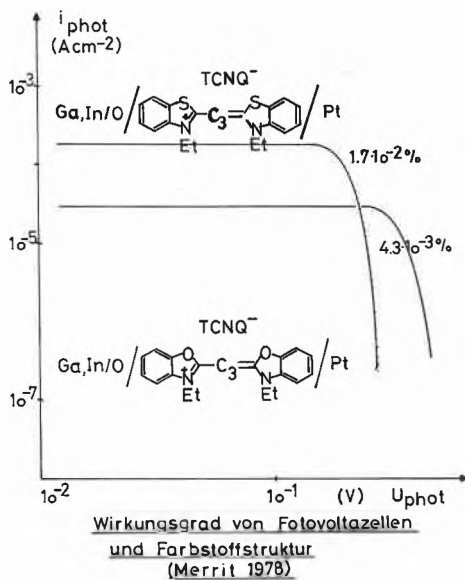


Abb. 41



Welche Bedingungen hierzu können aus den bisherigen Untersuchungsergebnissen abgeleitet werden? Die meisten bisher untersuchten Systeme besitzen als Fotoleiter im Vergleich zu Silizium ( $1 - 10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) eine um ca. 6 Zehnerpotenzen niedrigere Dunkelleitfähigkeit. Die Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit durch Einbau von Schwefel- oder Selenatomen kann zur Verbesserung des Wirkungsgrades führen, wie das Bei-

spiel von Ghosh und die Ergebnisse von Merrit [67] (Abb. 41) zeigen. Auch sind die Möglichkeiten, durch Wahl besonderer Metall/Farbstoff-Kombinationen die Schottky-Barriere zu verstärken noch nicht ausgeschöpft. Nach den Fotovolta-Modellen lässt sich die maximale Fotospannung aus der Differenz der Metallniveaus bzw. der Niveaus des p-leitenden Farbstoffs ableiten; eine hohe Anregungsenergie ergäbe also eine hohe Fotospannung. Solche Stoffe besitzen jedoch einen kleinen Kurzschluss-Fotostrom und damit eine zu kleine Leistung; ausserdem sind sie im Bereich des sichtbaren Spektrums nicht brauchbar. Aus diesen Überlegungen ergibt sich unter Berücksichtigung des auf der Erdoberfläche ankommenden Sonnenspektrums ein maximaler Wirkungsgrad bei einem Bandabstand von 1,5 eV (ca. 800 nm) [9, 68, 69]. Am nächsten dieser Absorption kommen von den behandelten Farbstoffen die Phthalocyanine und ähnliche, wie das Chlorophyll. Aber auch das Merocyanin von Ghosh besitzt in einigen Bereichen eine bessere Anpassung an das Sonnenspektrum als das Silizium (Abb. 42).

Abb. 42

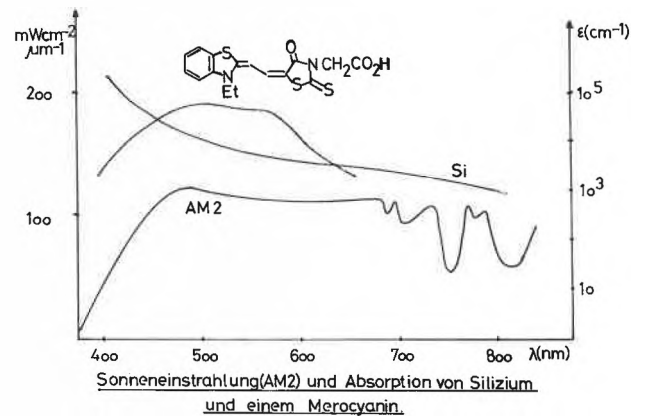
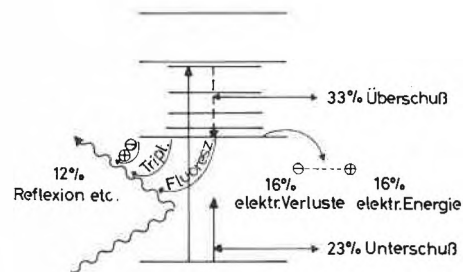


Abb. 43



Energieverlustfaktoren bei Solarzellen.

Zahlenangaben: Si, AM2 (nach Clayton 1979, Bonnet, Seiders 1979)

Selbst wenn alle diese Bedingungen optimal eingestellt sind, kann nur ein maximaler Wirkungsgrad von 16% unter terrestrischen Bedingungen erwartet werden, da

zu viele Verlustmechanismen für unerwünschte Umwandlungen der Sonnenlichtenergie sorgen: (Abb. 43). Danach könnten Farbstoffe durch eine bessere Anpassung an das Sonnenspektrum eine Verminderung der Verluste durch zu hohe oder zu niedrige Energie der Photonen gegenüber dem Silizium erbringen.

Ich hoffe, durch diese Übersicht deutlich gemacht zu haben, dass die Farbstoffchemie herausgefordert ist. Herausgefordert ist aber auch die Grundlagenforschung: wir benötigen mehr Informationen über Anregungszustände und elektrische Eigenschaften von Farbstoffen. Das Ziel dieser Arbeiten wäre die Beantwortung der Frage nach der Möglichkeit einer wirkungsvoll elektrische Energie liefernden Farbstoffzelle, die sicherlich billiger und mit geringerem Energieaufwand in flächigen Elementen zu erhalten wäre als Silizium. Allerdings besitzt die anorganische Technologie der Energie-Umwandlung von Licht- in elektrische Energie einen grossen Vorsprung.

#### Literaturverzeichnis

- 1 E. Schumacher: *Chimia* 32 (1978) 193.
- 2 R. K. Clayton: *Adv. Chem. Ser.* 163 (1977) 93 (solid state chemistry 5).
- 3 M. Almgren: *Photochem. Photobiology* 27 (1978) 603.
- 4 J. Rochlitz: *Chem. Zeitg.* 100 (1976) 351.
- 5 H. Moesta: *Naturwissensch.* 63 (1976) 491.
- 6 H. Labhart: *ibid.* 64 (1977) 247.
- 7 O. F. Hagen: *Chem. Zeitg.* 102 (1978) 241.
- 8 G. Calzaferri: *Chimia* 32 (1978) 241.
- 9 M. Selders und D. Bonnet: *Phys. i. u. Zeit* 10 (1979) 3.
- 10 E. Bucher: *Appl. Phys.* 17 (1978) 1.
- 11 A. Weller, H. Beens: *Org. Mol. Photophys.* 2 (1975) 313;  
A. Weller: *Pure Appl. Chem.* 16 (1968) 115;  
D. Rehm, A. Weller: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 834.
- 12 H. Gerischer: *Faraday Disc. Chem. Soc.* 58 (1974) 219;  
H. Gerischer: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77 (1973) 771;  
T. Yamase, H. Gerischer, M. Lübke, B. Pettinger: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 1041.
- 13 L. Costa, F. Grum, P. B. Gilman: *Photogr. Science Engineering* 18 (1974) 261.
- 14 P. B. Gilman, jr.: *ibid.* 18 (1974) 418.  
P. B. Gilman, jr.: *J. Signalaufzeichn. mat.* 4 (1976) 5.
- 15 P. J. Regensburger: *Photochem. Photobiol.* 8 (1968) 429.
- 16 J. W. Weigl: *ibid.* 16 (1972) 291.
- 17 W. Wiedemann: *II Electrophotogr. Int. Conf. (SPSE) 1973*, 224; Washington DC, publ. 1974.
- 18 H. Kuhn, D. Möbius: *Angew. Chem.* 83 (1971) 672.
- 19 H. Kuhn: *J. Photochem.* 10 (1979) 111.
- 20 K. H. Drexhage: *Topics in Appl. Phys.* 1 (1973) 144.
- 21 D. F. O'Brien, T. M. Kelly, L. F. Costa: *Photogr. Sci. Engineering* 18 (1974) 76.
- 22 H. Kuhn et al.: *ibid.* 11 (1967) 233.
- 23 D. Möbius: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 848;  
R. Steiger: *Vortrag ETH Zürich* 8.2.79.
- 24 H. Meier: «Organic Semiconductors», Weinheim 1974.
- 25 F. Willig, M. E. Michel-Beyerle: *Photochem. Photobiol.* 16 (1972) 371.
- 26 H. Tributsch, M. Calvin: *ibid.* 14 (1971) 95.
- 27 R. Memming, G. Kürsten: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76 (1972) 4.
- 28 J. Rochlitz: *Chem. Zeitg.* 96 (1972) 561.
- 29 H. Hoegl: *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 755.
- 30 R. M. Schaffert: *IBM J. Res. Develop.* 1971, 75.
- 31 M. Ikeda, K. Morimoto, Y. Murakami, H. Sato: *Jap. J. Appl. Phys.* 8 (1969) 759.
- 32 T. Minegishi, E. Kondo, T. Yamanouchi, K. Kinjo: *Z. phys. Chem.* 91 (1974) 13.
- 33 C. F. Hackett: *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 3178.
- 34 P. M. Borsenberger, A. Chewdey, D. C. Hoesterey, W. Mey: *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 5555.
- 35 J. Bardeen: *US Pat.* 3041166 (1958).
- 36 E. G. Schlosser: *J. Appl. Photogr. Eng.* 4 (1978) 118.
- 37 J. W. Weigl: *Angew. Chem.* 89 (1977) 386.
- 38 W. Wiedemann: *DOS* 2237539 (1972).
- 39 N. Müller, G. Papier, K. P. Charlé, F. Willig: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 130.
- 40 E. R. Menzel, Z. D. Popovic: *Chem. Phys. Letters* 55 (1978), 177.
- 41 W. Arden, P. Fromherz: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 868.
- 42 G. Kossmehl: *ibid.* 83 (1979) 417.
- 43 P. M. Chaikin, P. U. Hansma, R. L. Greene: *Phys. Rev. B* 17 (1978) 1, 179.
- 44 J. Riga, J. J. Verbist, F. Wudl, A. Kruger: *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 3221.
- 45 A. D. Yoffe: *Chem. Soc. Rev.* 5 (1976) 51.
- 46 E. Vogelmann, H. Schmidt, U. Steiner, H. E. A. Kramer: *Z. f. Phys. Chem. NF* 94 (1975) 101.
- 47 H. Inokuchi, H. Akamatu: *Solid State Phys.* 12 (1961) 135.
- 48 M. Calvin, D. Kearns: *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 950;  
D. R. Kearns, G. Tollin, M. Calvin: *ibid.* 32 (1960) 1020.
- 49 R. C. Nelson: *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 388;  
N. Petruzella, J. Ferrier, M. Schaer, R. C. Nelson: *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 3527.  
H. Kallmann, M. Pope: *J. Chem. Phys.* 30 (1959), 585
- 50 E. Putseiko: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 59 (1948) 471.
- 51 A. Golubovic: *Space Aeronautics* 48 (1967) 112.
- 52 N. A. Dimond, T. K. Mukherjee: *Disc. Faraday Soc.* 51 (1971) 102.
- 53 A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, C. A. Rowe jr.: *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 230.
- 54 V. A. Ilatovskii, I. B. Dmitriev, G. G. Kommissarow: *Russ. J. Phys. Chem.* 52 (1978) 63.
- 55 G. A. Corker, I. Lundström: *Photochem. Photobiology* 26 (1977) 139.
- 56 H. Gerischer, J. Gobrecht: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80 (1976) 327.
- 57 A. K. Ghosh, T. Feng: *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 2781.
- 58 C. W. Tang, A. C. Albrecht: *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 2139;  
*ibid.* 63 (1975) 953.
- 59 P. J. Reucroft, K. Takahashi, H. Ullal: *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 5218.
- 60 D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman: *Appl. Phys. Letters* 32 (1978) 8, 495.
- 61 Fu-Ren Fan, L. R. Faulkner: *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 3341.
- 62 F. Gutmann, L. E. Lyons: «Organic Semiconductors» 1967.
- 63 H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, E. Zimmerhackl, N. Geheeb: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81 (1977) 592.
- 64 F. J. Kampas, M. Gouterman: *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 690.
- 65 C. W. Tang, A. C. Albrecht: *Nature* 254 (1975) 507.
- 66 V. Y. Merrit, H. J. Hovel: *Appl. Phys. Letters* 29 (1976) 7, 414.
- 67 V. Y. Merrit: *IBM J. Res. Develop.* 22 (1978) 353.
- 68 D. Bonnet: *Battelle Inf.* 19 (1974) 2.
- 69 S. Wagner: *Adv. Chem. Ser.* 163 (1977) 6, 111 (solid state chem.).

## Vortragsreferate

### Chemische Gesellschaft Zürich

9. Januar 1980

Prof. Dr. H.J. Hediger, Kantonsschule Rämibühl, Eigenackerstrasse 9, 8193 Eglisau

#### Chemieunterricht an den Mittelschulen: Stoff und Geist

Der äussere Rahmen für den Chemieunterricht an Schweizer Gymnasien ist zunächst gegeben durch die MAV (Maturitäts-Anerkennungs-Verordnung), die z. B. verlangt:

- Atombau und Atommodelle, Periodensystem als Ordnungsschema
- Aufbau und Eigenschaften der wichtigsten Verbindungstypen: Salze, Molekülverbindungen, Metalle
- Energieumsatz bei chemischen Reaktionen
- Das chemische Gleichgewicht
- Kenntnis der wichtigsten Elemente und anorganischen Verbindungen
- Wesen der Kohlenstoffverbindungen u. a. m.

Mit diesen sachlich durchaus vertretbaren, weit gefassten Vorschriften stellt die MAV einerseits sicher, dass der Schüler in die wesentlichen Aspekte der heutigen Chemie eingeführt wird, andererseits lässt sie dem Lehrer die nötige Freiheit, um die Akzente so zu setzen, wie sie dem Schultypus, dem Lernvermögen der Klasse und seinen eigenen Fähigkeiten entsprechen.

Den äusseren Rahmen setzt aber auch die Stundendotation, für die ebenfalls gesetzliche Vorschriften bestehen. Die Dotation liegt im Mittel bei etwa 10 Semesterstunden, d.h. der Schüler besucht etwa 200 Lektionen Chemieunterricht.

Die Mehrheit der Schweizer Chemielehrer dürfte mit folgender Formulierung ihres Lehrauftrages etwa einverstanden sein:

- Den 30 bis 50% der Maturanden, die an der Hochschule als Naturwissenschaftler, Mediziner oder Ingenieure Chemie im Haupt- oder Nebenfach studieren, ist ein tragfähiges Fundament zu geben. Das heisst: es soll nichts so dargestellt werden, dass es später korrigiert werden muss, sondern es müssen ausbaufähige Grundlagen geboten werden.
- Der Maturand, der sich später nicht mehr mit Chemie befasst, soll so viele Fakten kennen und einen so weit gehenden Einblick in die heutigen theoretischen Vorstellungen haben, dass er technische, biologische und ökologische Fragen sachlich – und nicht emotional – diskutieren kann.

Um einen zweckmässigen Stoffplan aufzubauen, muss sich der Lehrer zunächst klar sein, was für ein Bild der Chemie er seinen Schülern vermitteln will. Dieses dürfte meist etwa so aussehen\*:

Gewisse Tatsachen werden meist als Axiome akzeptiert:

- das Coulomb'sche Gesetz
- die Abmessungen der Atome und die Gesetze der Geometrie

\* Eine tabellarische Darstellung ist beim Referenten erhältlich

- die Wechselwirkung der Atome (Oktettregel usw.)
- die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Edukte und mit der Temperatur
- die spontane Abnahme der potentiellen Energie eines Systems
- die spontane Zunahme der Entropie eines Systems

Daraus ergeben sich hergeleitete Grössen, die zum typischen Begriffssystem des Chemikers gehören:

- Elektronegativität, Polarität
- Struktur, d.h. Geometrie und Ladungsverteilung eines Atomverbandes
- Gleichgewicht

Diese Begriffe führen zu den Fragen, die auch den Nichtchemiker interessieren, zu den Gründen, um deretwillen man chemische Forschung und Technologie betreibt: die makroskopischen Eigenschaften der Stoffe, ihre darauf begründeten Verwendungsmöglichkeiten und ihre Auswirkungen in der Umwelt.

Dieses Wissen ist den Gymnasiasten stufengerecht zu vermitteln. Das bedeutet, dass man in den unteren Klassen die Anschaulichkeit und das sinnliche Erleben in den Vordergrund stellen muss. Die Einführung in die quantitative Behandlung und das Erarbeiten mathematischer Gesetze erfordert behutsames Eingehen auf die Denkweise der Schüler und ist mit vielen qualitativen und numerischen Beispielen zu üben. Dabei soll nur mit Begriffen operiert werden, die klar definiert sind und deren Definition jederzeit vom Schüler reproduziert werden kann.

Es ist erfreulich, dass fast überall im achten oder neunten Schuljahr eine erste Einführung in die Chemie erteilt wird. So können richtige, ausbaufähige Vorstellungen über das Atom, über Atomverbände usw. erarbeitet werden, welche in der Biologie, Physik, Geographie und eventuell noch andern Fächern benützt werden, bevor meist erst nach zwei Jahren der vertiefte Chemieunterricht einsetzt. Auf der Unterstufe lernt der Schüler systematisch zu beobachten, das sichtbare Geschehen als Umgruppierung kleinster Teilchen zu interpretieren und in der Formelsprache der Chemie auszudrücken. Auf der Oberstufe kommt die Frage nach der Ursache der chemischen Reaktion dazu, aber auch die Diskussion über ihre technische Machbarkeit und die ökologische Wünschbarkeit.

Beeinträchtigt wird der Chemieunterricht an Schweizer Mittelschulen durch die zu geringe Stundendotation. Sie zwingt den Lehrer, einen zu hohen Prozentsatz der Zeit auf das Erarbeiten der Prinzipien – gewissermassen auf die Grammatik – zu verwenden, so dass die Anwendung auf praktische Probleme – gewissermassen die Lektüre – zu kurz kommt. Etwas Abhilfe bringen hier an manchen Orten ergänzende, freiwillige Unterrichtsformen. Auf eine Schulreform zugunsten der Naturwissenschaften ist in absehbarer Zeit nicht zu hoffen. Der Lehrer tut deshalb gut daran, seinen Unterricht zu straffen und auf alles nicht unbedingt Notwendige zu verzichten, damit er seiner faszinierenden Aufgabe einigermaßen gerecht wird: den jugendlichen Geist in die Stoffliche Welt einzuführen. Autoreferat

# Praxis, Technik

## Die SNG – Wissenschaftliche Gesellschaft und Akademie



Beat Sitter\*

Zur Zeit sind wissenschaftspolitische Gespräche in hohem Ausmass durch finanzielle Aspekte bestimmt. Dass dabei jene Institutionen im Vordergrund stehen, für welche die öffentliche Hand beachtliche Summen aufwendet, ist verständlich. Doch blüht die Wissenschaft in unserem Lande nicht nur dank der bedeutenden Anstrengungen von Hochschulen, Nationalfonds, Dienststellen und Fonds von Bund und Kantonen. Daneben gibt es, sehen wir von den gewichtigen Leistungen der Privatwirtschaft einmal ab, eine Reihe von eher im stillen wirkenden, privaten und rein wissenschaftlich ausgerichteten Vereinigungen, deren Tätigkeit indessen einen beachtlichen und unverzichtbaren Beitrag zum Gedeihen von Forschung und Lehre in unserem Land liefert. Eine unter ihnen ist die *Schweizerische Naturforschende Gesellschaft*, bis 1837 «Schweizerische Gesellschaft für die gesamten Naturwissenschaften» geheissen.

### Zur Geschichte

Dreifache Begeisterung – für das eidgenössische Vaterland, die Natur und deren Erforschung – beseelte die fünfunddreissig Männer, die am 6. Oktober 1815, zusammengerufen vom Apotheker Dr. *Henri Albert Gosse*, in Mornex bei Genf die «Société Helvétique des Sciences Naturelles» ins Leben riefen. Es war dies die *erste nationale wissenschaftliche Gesellschaft in Europa*. Bald wurde sie Modell für ähnliche Gründungen in Deutschland, England und Frankreich [1]. – Idealismus und der feste Glaube, durch immer bessere rationale Durchdringung aller Lebensbereiche den Fortschritt des Landes und der Menschheit überhaupt zu befördern, trieb die Stifter an. So jedenfalls sah es zwanzig Jahre später Oberstlieutenant *F. Frey-Herose*,

damaliger Jahrespräsident. Nach ihm wussten sie um «die würdige Aufgabe jedes Freundes der Natur, nach Kräften mitzuarbeiten an dieser Erleuchtung [von Aberglauben und Unverstand] durch Erforschung des Wahren, Zerstreung des Irrthums, Förderung des Schönen und Guten» [2].

Die ersten Statuten setzten der SNG, der auch die Mediziner lange Zeit angehörten, ein *doppeltes Ziel: einmal beizutragen zum Fortschritt der Wissenschaft, sodann dem Vaterland nützlich zu sein*. Die Diskussionen anlässlich der ersten Jahresversammlungen beschlugen denn neben wissenschaftlichen auch politische, volkswirtschaftliche und philanthropische Themen. In den Augen *J. Siegfrieds*, des Historikers der ersten fünfzig Jahre der SNG, wurde diese zwangsläufig zum Forum solcher Aussprachen, war sie doch «damals einziger vaterländischer Verein ernsterer Tendenz» [3].

Noch 1915 pries *A. Pictet* die Tat von *Gosse* und seinen Freunden als glücklichstes Ereignis in der Geschichte der schweizerischen Wissenschaft [4]. Wirklich waren *im Schosse der SNG bedeutende Theorien gereift und Unternehmungen in Angriff genommen worden*. Früh erkannte man landeswichtige Aufgaben und bildete für ihre Bearbeitung *Kommissionen*. Wenige Beispiele müssen genügen: 1821 wurde an der Jahresversammlung in Lausanne die Herausgabe einer Karte der Schweiz angeregt, die später als Dufour-Karte erschien; der Grundstein zur Eidgenössischen Landestopographie war damit gelegt. 1829 fand Venetz auf dem Grossen Sankt-Bernhard Gelegenheit, seine Ideen über die Herkunft der erratischen Blöcke vorzutragen; Agassiz griff sie auf und entwickelte auf ihrer Grundlage seine Gletschertheorie. An der Jahresversammlung 1841 in Basel sprach Schönbein über das Ozon. Seine Mitteilung mag *Marignac* und später *Louis Sorbet* zu ihren Forschungen über dieses neue und geheimnisvolle Gas bewogen haben [4]. 1858 erfolgte die Initiative für eine geologische Landeskarte. Daraus entsprang ein für die Schweiz hochbedeutsames Unternehmen, das weit über ihre Grenzen hinaus Bewunderung fand. Aus der Hydrometrischen Kommission entstand ein eidgenössisches Büro, das später im heutigen Bundesamt für Wasserwirtschaft aufging [5]. Nachdem sie schon länger eine meteorologische Kommission eingesetzt hatte, richtete die SNG 1864 in Zürich eine Meteorologische Zentralanstalt ein, die 1881 vom Bund übernommen wurde. – An der *Gründung weiterer Institutionen*, die heute nicht mehr wegzudenken sind, war die SNG wesentlich beteiligt. Das gilt etwa für den

\* Dr. Beat Sitter, Generalsekretär der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, Laupenstrasse 10, CH-3001 Bern

Schweizerischen Nationalpark, den Schweizerischen Bund für Naturschutz und die Stiftung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

### Die Ziele heute

Mit Stolz darf die SNG auf ihre Geschichte zurückblicken. Ihre Bedeutung heute entspringt indessen ihrer aktuellen Tätigkeit – in einer im Vergleich zu nur wenig früher gründlich veränderten wissenschaftlichen und politischen Landschaft. Aufgaben und Wirkungsfeld der SNG haben sich gewandelt. Entsprechend passte sie die eigenen Strukturen den neuen Gegebenheiten und Erfordernissen an. Umfassend revidierte sie ihre Statuten vor knapp sechs Jahren. Die allgemeinen Ziele aus der Gründerzeit blieben allerdings unverändert: Nach wie vor stellt sich die Gesellschaft «in den Dienst der Wissenschaft und des Landes». – Die SNG fördert die Naturwissenschaften in Forschung und Lehre. Sie bemüht sich um besseres Verständnis der Öffentlichkeit für diese Wissenschaften, beteiligt sich an der Erarbeitung der schweizerischen Wissenschaftspolitik, vertritt ihren Wissenschaftsbereich gegenüber Behörden und Volk. Sie unterstützt die Bestrebungen zum Schutze der Umwelt und zur Erhaltung der Naturdenkmäler. Endlich pflegt sie die

internationalen Verbindungen, sorgt insbesondere für die Vertretung der schweizerischen Naturwissenschaftler im Ausland [6].

### Eine vielgliedrige Dachgesellschaft

Was mit fünfunddreissig Enthusiasten anfang, ist heute eine vielfältig gegliederte Vereinigung (Abb.1), die rund 20000 sogenannte «individuelle Mitglieder» [7] zählt. Die Träger der SNG sind jedoch ihre *Mitgliedsgesellschaften*, unterschieden in 31 gesamtschweizerische Fachgesellschaften und in 26 kantonale bzw. regionale, allgemein naturforschende Gesellschaften, von denen einige ein gut Stück älter sind als die Dachorganisation. Wenn die ersten vorab ihr Fach im Kreise der Spezialisten fördern, sorgen die anderen für weite Verbreitung naturwissenschaftlichen Gedankenguts, für Kontakte zwischen – abseits von Hochschulen manchmal etwas isolierten – Akademikern und interessierten Laien. Sie vor allem bauen an der immer wichtigeren Brücke zwischen Wissenschaft und Öffentlichkeit.

Ihre eigenen *Forschungsarbeiten*, aber auch *Editions- und andere Aufgaben* erfüllt die SNG seit je im Rahmen von Kommissionen. Zur Zeit sind 18 wissenschaftliche Kommissionen tätig (z. B. für Astronomie, experimentelle Biologie, Geologie, Ozeanographie, Umweltfragen, Weltraumforschung). Neben 5 *Publikationskom-*

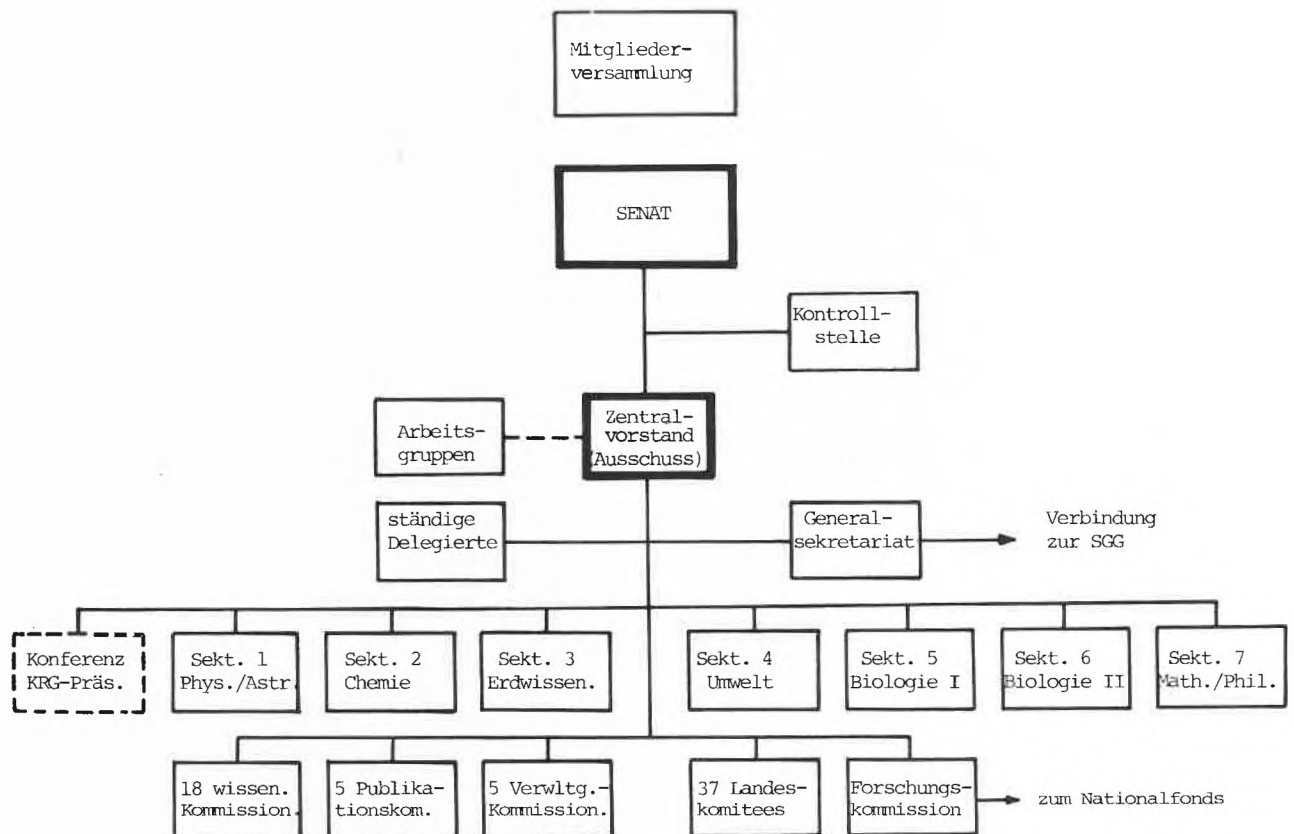


Abb. 1: Organigramm der SNG. – Im Senat sind neben den Kommissionen die eigentlichen Träger der SNG stimmberechtigt vertreten, nämlich 31 Fachgesellschaften und 26 kantonale bzw. regionale naturforschende Gesellschaften.

missionen (z. B. Euler-Werkausgabe) und einer für den Nationalfonds wirkenden *Forschungskommission* bestehen 5 *Verwaltungskommissionen* mit unterschiedlichen Aufträgen: Während die Kommission für die Stiftung de Giacomi über einen beachtlichen Fonds verfügt, der lange vor 1952 gestiftet wurde, in seiner Zweckbestimmung hingegen dem Nationalfonds entspricht, befasst sich die CSRS-Kommission mit Leitung und Verwaltung eines Forschungsinstituts an der Elfenbeinküste.

Für die Mitarbeit der Schweiz in internationalen Unionen und anderen Institutionen sorgen 37 *Landeskomitees bzw. Beauftragte*. Ihnen obliegt u. a. die Verbreitung von Informationen sowie die Organisation der schweizerischen Beteiligung an internationalen Projekten. Den Chemiker wird interessieren, dass ein solches Landeskomitee für die Vertretung der schweizerischen Chemie in der «International Union of Pure and Applied Chemistry» zuständig ist. Seine Zusammensetzung ist identisch mit jener des Schweizerischen Komitees für Chemie.

Um diese zahlreichen Gremien etwas zu ordnen, wurden sie in 7 *Sektionen* zusammengefasst (Physik/Astronomie, Chemie, Erdwissenschaften, Umwelt/Geographie, klassische Biologie, experimentelle Biologie, Mathematik/Philosophie/Geschichte der Naturwissenschaften). Die Sektionen bilden für Fachgesellschaften, wissenschaftliche Kommissionen und Komitees eine Plattform für gegenseitige Information und wissenschaftspolitische Meinungsbildung [8]. Sie nehmen bei der Budgetierung eine wichtige Funktion wahr und stellen je ein Mitglied des *Zentralvorstandes*. Dieser leitet die Gesellschaft. Er gliedert sich in einen nach dem Vorortsprinzip bestellten Ausschuss, die Sektionsdelegierten, einen Vertreter der kantonalen Gesellschaften und zwei Bundesvertreter.

Jährlich tritt er zu fünf, der Ausschuss darüber hinaus zu zehn Sitzungen zusammen. – Ausschuss und Zentralvorstand steht ein *Generalsekretariat* als ausführendes und Stabsorgan zur Seite.

Die SNG ist als Verein nach den Artikeln 60ff. des Schweizerischen Zivilgesetzbuches konstituiert. Ihr oberstes Organ ist der *Senat*. In ihm sind Mitgliedgesellschaften und Kommissionen stimmberechtigt vertreten. In der Regel tritt er jährlich einmal zusammen. In seiner Kompetenz liegen die üblichen Geschäfte einer Vereinsversammlung. – Die *Mitgliederversammlung* wäre für ein einziges Geschäft zuständig: für die Auflösung der Gesellschaft.

Besieht man sich die Strukturen und Verfahren der SNG näher, gewahrt man einen *hohen Grad von Mitbestimmung für alle ihre Gremien*. Damit mag sich zwar eine gewisse Schwerfälligkeit verbinden, sie wird jedoch durch den unverkennbaren *Integrationseffekt* mehr als aufgewogen. Dieser Effekt kann angesichts der notorischen Spezialisierung und Interessenisolie-

rung bei den Wissenschaftlern nicht hoch genug veranschlagt werden. Im übrigen sind Kompetenzen und Verantwortung klar und zweckmässig aufgeteilt, so dass *Entscheidungen rasch gefällt und Geschäfte zügig erledigt werden*.

### Prioritäten in der Verwirklichung der Ziele

Die SNG arbeitet im *Milizsystem*: Anderweitig vollamtlich beschäftigte Personen tragen zu ihren Leistungen bei – aus Freude und Interesse, doch auch im Wissen darum, dass das Privileg der eigenen Ausbildung und Stellung zum zusätzlichen Dienst an der Öffentlichkeit verpflichtet. Daneben sind die *finanziellen Mittel der SNG beschränkt*. Sie muss daher bei der Verwirklichung ihres breiten Zielkataloges Prioritäten setzen. Dass deren Ordnung sich vom finanziellen Gesichtspunkt her bestimmt, braucht kaum näher begründet zu werden. – An erster Stelle steht die Subventionierung von *Fachzeitschriften*, es folgen Unterstützung, Patronierung und Durchführung von *Symposien, nationalen und internationalen Kongressen* in der Schweiz. Austausch wissenschaftlicher Ergebnisse, Anregung und Vorbereitung neuer Projekte, damit ein wesentliches Element der Forschungsförderung stehen bei beiden Tätigkeiten im Vordergrund. – In den gleichen Bereich fällt die Pflege der *internationalen Zusammenarbeit*, die den dritten Platz einnimmt. In der Regel handelt es sich dabei um Beziehungen zu nicht-staatlichen Partnern, also etwa um die Mitwirkung in Projekten und Veranstaltungen der internationalen wissenschaftlichen Unionen, um die Delegation von Schweizer Wissenschaftlern an wichtige Veranstaltungen im Ausland, um die Pflege der Beziehungen zu ausländischen Akademien und verwandten Organisationen.

### Öffentlichkeitsarbeit; Schutz der Umwelt

Die Öffentlichkeitsarbeit besetzt den vierten Platz in der Ordnung der Prioritäten. Sie bezweckt nicht etwa Werbung für die SNG, sondern *Dienstleistung zugunsten unserer politischen Gemeinschaft*. Das geschieht vorab auf drei Ebenen: 1. Vernehmlassungen zu Entwürfen neuer Gesetze; 2. Stellungnahmen zu Projekten, die mit dem Gedanken eines sinnvollen Schutzes des Lebensraumes zusammenstossen; 3. wissenschaftlich zuverlässige Information zu kontroversen Unternehmungen.

Der Bund bezieht die SNG seit Jahren in *Vernehmlassungsverfahren* ein. Sie äusserte sich etwa zu den Entwürfen für ein Raumplanungs- und Umweltschutzgesetz, für das neue Hochschulförderungs- und Forschungsgesetz, aber auch für die Totalrevision der Bundesverfassung [9]. – Dass die Einsprache des Schweizerischen Bundes für Naturschutz gegen die Variante Nord einer Wasserleitung im Aletschgebiet aufrechterhalten wurde, ist zum guten Teil Verdienst der SNG. Sie führt im übrigen ein Dossier zum ge-

planten Pumpspeicherwerk Gletsch, dessen Verwirklichung das wissenschaftlich wertvolle und landschaftlich einmalige Vorfeld des Rhonegletschers zerstören müsste. Natürlich kann und will sich die SNG nicht überall engagieren. Einmal wird sie sich stets wissenschaftlicher Argumente bedienen, denn für diesen Aspekt verfügt sie über reichen Sachverstand; zum andern beschränkt sie sich auf Fälle, die über den Bereich der sonst zuständigen kantonalen Gesellschaften hinausführen.

Auf der dritten Ebene liegt die Erarbeitung und Herausgabe von «*Berichten der SNG zur Kernenergie*». Diese Berichte, möglichst kurz und breit verständlich gefasst, handeln mit der Nutzung von Kernenergie verwickelte Probleme ab, etwa die Strahlengefährdung durch Kernkraftwerke, Sicherheits- und Lagerungsfragen. Neun Gruppen, aus Befürwortern und Gegnern der Kernkraftwerke zusammengesetzt, sind an diesem seit 1975 laufenden, zur Hälfte publizierten und in Kürze abgeschlossenen Unternehmen beteiligt. – Alle diese Arbeiten kosten, da nebenbei erbracht, wenig. Sie brauchen darum keinen besseren Platz in der Ordnung der Prioritäten. Betrachtet man jedoch den mit ihnen verbundenen persönlichen Aufwand der Beteiligten, gehören sie zu den Spitzenreitern unter den Tätigkeiten der SNG.

#### Wissenschaftliche Kommissionen

Es fehlt hier der Raum, auch nur die Wirkungsbereiche, geschweige denn die konkreten Arbeiten der wissenschaftlichen Kommissionen gesamthaft vorzustellen. Genauere Auskunft gibt der administrative Teil des Jahrbuches der SNG [10]. Etliche dieser Kommissionen widmen sich seit Jahrzehnten, ja mehr als ein Jahrhundert schon *Landesaufgaben*, mit denen in anderen Staaten Amtsstellen betraut sind. Dass ihre Leistung für den Bund profitabel ist, liegt auf der Hand. In erster Linie verdient in diesem Zusammenhang die geologische Landesaufnahme Erwähnung (geologische und tektonische Karten). Beispiele sind überdies die Arbeiten der Kommission für Geophysik (z. B. Gravimetrie, Geothermik, Erdbebenseismik), Geobotanik (Kartierung der Schweizer Flora), Gletscherforschung (Gletschermessungen), Hydrologie (operationelle Hydrologie, Verdunstungsfragen). Andere Kommissionen veranstalten *Weiterbildungskurse*, so die astronomische Kommission, alsdann die Kommission für Molekularbiologie, die erfolgreichen Kandidaten das «Schweizerische Zertifikat in Molekularbiologie» ausstellt.

#### Nachwuchsförderung

An verschiedenen Orten in der SNG kümmert man sich um den wissenschaftlichen Nachwuchs. Symposien und Vortragsveranstaltungen, in denen junge Forscher Gelegenheit finden, anerkannten Spezialisten zu begegnen, gehören hierzu, dann die eben erwähnten

Kurse. Eine der wichtigsten Funktionen der Forschungskommission fällt in diesen Bereich. Von einer anderen Kommission werden Reisestipendien ausgesetzt, während die Forschungsstation an der Elfenbeinküste jungen Wissenschaftlern die Möglichkeit bietet, mit Leitung und Verwaltung eines Instituts vertraut zu werden. – Von besonderer Bedeutung ist jedoch wiederum die Tätigkeit der kantonalen und regionalen Gesellschaften. Sie wecken das Interesse für die Naturwissenschaften und halten es wach. Ihr Dienst bei der Sicherung des Nachwuchses ist wohl kaum zu überschätzen.

#### Koordination

Die Kommissionen vor allem, dann auch einige Landeskomitees, wirken als effiziente Organe der *Koordination von Forschungstätigkeiten* an Hochschulen und selbständigen Instituten. Laufende und geplante Arbeiten werden in ihrem Kreis besprochen, Programme entworfen, für die zweckmässige Nutzung von Forschungseinrichtungen gesorgt. – Unumgängliche Voraussetzung jeglicher Koordination ist die *Erhebung des jeweiligen Ist-Zustandes*, aus dem sich, hat man sich einmal über die Ziele verständigt, die erforderlichen Massnahmen ableiten lassen. Auch für diese Arbeiten müssen einige Beispiele genügen: Die geobotanische Kommission publiziert jährlich ein Verzeichnis der in ihrer Disziplin laufenden Forschungen. Auch für die Hydrologie werden entsprechende Arbeiten erfasst. Die geophysikalische und die geodätische Kommission haben einen Arbeitskreis Geodäsie-Geophysik ins Leben gerufen. In der ozeanographischen Kommission wird die Belegung von Arbeitsplätzen an marinen Instituten abgesprochen. – Umfangreiche Erhebungen über den Forschungsstand und die Bedürfnisse in ihrem Fach führten die Physikalische Gesellschaft und die Arbeitsgemeinschaft für Umweltforschung durch, im Auftrag des Schweizerischen Wissenschaftsrates bzw. gestützt auf Verträge mit dem eidgenössischen Departement des Innern. – Besondere Beachtung verdient schliesslich die *informelle Koordination*, jene Absprachen also, die an Tagungen durch direkten Austausch unter den Wissenschaftlern zustandekommen.

#### Finanzen

Neben etlichen Fonds, deren Erträge oder verfügbare Anteile für ganz bestimmte Zwecke genutzt werden dürfen, stehen der SNG vor allem Bundesbeiträge zur Verfügung. Sie erreichten 1979 für allgemeine Verwendung 1,43 Mio Franken, zusätzlich für die erdwissenschaftliche Landesaufnahme 1,28 Mio Franken. Dazu kommen Beiträge der Mitgliedgesellschaften, Zinserträge und einige kleinere Einnahmen. Insgesamt standen 1979 1,512 Mio Franken zur Verfügung. Tabelle 1 zeigt, wie diese Mittel *gemäss Budget* eingesetzt wurden.

Die *gesamten Aufwendungen im Rahmen der SNG* sind freilich weit grösser. Berücksichtigt man die Mittel, welche die Mitgliedgesellschaften aufbringen und die auch für Kommissionen und Komitees von dritter Seite fließen, ergibt sich beispielsweise für das Jahr 1977 folgendes Bild (die der Statistik zugrundeliegenden Daten sind nicht ganz vollständig): Die Dachorganisation wendete für sich 329000 Franken auf, die Fachgesellschaften insgesamt 1686000 Franken, die kantonalen und regionalen Gesellschaften 521000 Franken, die Kommissionen 1803000 Franken und die Landeskomitees 25000 Franken. Insgesamt wurden im Rahmen der SNG somit 4,364 Mio Franken ausgegeben [11]. Dieser Summe stehen direkte Bundesbeiträge in der Höhe von 2,28 Mio Franken gegenüber. Die Differenz stammte aus Mitgliederbeiträgen, Zinsen, Verkauf von Publikationen, Tagungsgebühren, Dienstleistungen usw., wozu sich Beiträge von Kantonen und Gemeinden, Stiftungen und Industrie gesellten. Auch Zuschüsse des Nationalfonds fielen an.

Daraus resultiert das interessante Verhältnis von direkten Bundesbeiträgen zu «Eigenleistungen», wie es Abb.2 veranschaulicht: *Die direkten Bundesbeiträge deckten im Jahre 1977 bloss 52,2 Prozent des Gesamtaufwandes der SNG.*

#### Publikationen

Es würde zu weit führen, alle von der SNG subventionierten Veröffentlichungen – darunter 18 Fachzeitschriften und 7 Zeitschriften kantonalen Gesellschaften – sowie die von den wissenschaftlichen Kommissionen herausgegebenen Publikationen aufzuführen. Ein vollständiges Verzeichnis findet sich im Jahrbuch [12]. Die folgende Liste verzeichnet bloss jene Werke, welche die Dachorganisation selbst oder aber eigens hierzu bestellte Kommissionen edieren:

- Jahrbuch der SNG, Wissenschaftlicher Teil,
- Jahrbuch der SNG, Administrativer Teil,
- Berichte der SNG zur Kernenergie/Rapports de la SHSN sur l'énergie nucléaire,

Tabelle 1: Funktionale Gliederung des Aufwandes der SNG gemäss Budget 1979.

	Fr.	Fr.	Fr.	%	%
<b>1. Wissenschaftlicher Aufwand</b>					
Publikationen	419 000				
Symposien, Kongresse	102 855				
Langfristige Vorhaben	64 200				
Forschungsinfrastruktur	242 000				
Kurse	16 000				
Nachwuchsförderung	31 000				
Verschiedene wissenschaftliche Arbeiten	14 017				
Verschiedene Beiträge	73 945	963 017		63,7	
(Allgemeine Reserve)				(1978: 59)	
<b>2. Internationale Zusammenarbeit</b>					
Sektionen	73 313				
Beiträge an internationale Unionen	79 000				
Beitrag an ICSU	15 000				
Delegationen der Sektionen	25 670				
Direkte Zusammenarbeit	5 000	197 983		13,1	
				(1978: 14,8)	
<b>3. Wissenschaftspolitische Aufgaben</b>					
Öffentlichkeitsarbeit	10 000				
Bulletin	5 000				
Planung, Koordination	500	15 500		1	
				(1978: 1,2)	
<b>4. Administration</b>					
Sektionen	56 900	56 900		3,8	
				(1978: 4,1)	
<i>Allgemeines</i>					
Senat	3 000				
Zentralvorstand und Ausschuss	9 000				
Sektionssitzungen	2 000				
Administrative Verhandlungen	20 000				
Verwaltungshonorar STG	20 000				
Pensionen	21 000				
Bank- und PC-Spesen	500	75 500		5	
Sekretariat Ausschuss	45 100			(1978: 4,1)	
Generalsekretariat	158 000	203 100		13,4	
				(1978: 15,9)	
<b>5. Gesamtaufwand</b>		1 512 000	1 512 000	100	100

- Bulletin SGG/SNG. Mitteilungsblatt der Schweiz. Geisteswissenschaftlichen Gesellschaft und der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft,
- *Academica helvetica*. Interdisziplinäre Veröffentlichungen der SGG und der SNG,
- Denkschriften der SNG,
- Schweizerische Paläontologische Abhandlungen,
- *Opera omnia* von Leonhard Euler.

### Die Chemie in der SNG

Schon bald nach der Gründung der SNG spielte die Chemie in ihr eine eigenständige Rolle, die wir durch ein paar Ereignisse beleuchten, wie sie sich im Personalbestand der SNG widerspiegeln. - Wiesen die Verhandlungen bis 1837 bloss eine physikalische Sektion aus, so ab 1838 eine physikalisch-chemische Sektion, seit 1878 tritt, jeweils mit reichem Programm, eine selbständige chemische Sektion auf. Im Jahre 1902 publiziert erstmals die Schweizerische Chemische Gesellschaft ihren Jahresbericht in den Verhandlungen der SNG. Ab 1926 figuriert im Personalbestand ein «Délégué à l'Union de Chimie pure et appliquée», der 1929 durch das «Schweizer Komitee der Internationalen Chemischen Union» abgelöst wird. Ein Jahr später

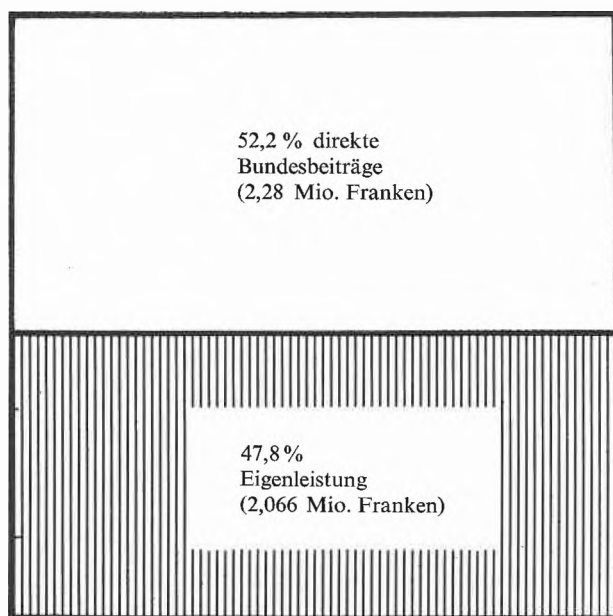


Abb. 2: Der Gesamtaufwand im Rahmen der SNG betrug im Jahre 1977 rund 4,364 Mio. Franken. Davon deckte der Bund 52,2%, die restlichen 47,8% wurden aus eigenen Quellen und durch Beiträge Dritter aufgebracht.

nennt sich dieses Gremium «Conseil de la Chimie Suisse/Verband der Schweizerischen Chemischen Gesellschaften», um sich ab 1953 unter seinem heutigen Namen als «Schweizerisches Komitee für Chemie/Comité Suisse de la Chimie» zu präsentieren. Über dieses Komitee ist auch die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie indirekt der SNG verbunden, die offenbar immer schon, wenigstens formell, als Plattform für die Vertretung der schweizerischen Chemie im internationalen Dachverband diente.

Zwar war die Schweizerische Chemische Gesellschaft seit langem Mitglied der SNG, doch die übrigen chemischen Vereinigungen blieben dieser fern. Es waren vorab *Otto Isler* und *Hans Schmid*, welche aufgrund ihrer Überzeugung vom gegenseitigen Nutzen einer näheren Verbindung zwischen diesen Vereinigungen und der Schweizerischen Akademie der Naturwissenschaften [13] sich ebenso geschickt wie energisch für eine Zusammenführung einsetzten. Ihre Bestrebungen waren erfolgreich: Im Jahre 1977 nahm der Senat den Schweizerischen Chemiker-Verband sowie die drei Schweizerischen Gesellschaften für analytische und angewandte Chemie, für Instrumentalanalytik und Mikrochemie sowie für klinische Chemie in die SNG auf. Seither darf deren zweite Sektion, die zur Zeit von *André S. Dreiding* präsiert wird, auch als für die Chemie repräsentativ gelten.

### Anmerkungen

- 1 Verhandlungen der SNG 1838, Basel [1839], S. 33.
- 2 Verhandlungen der SNG 1835, Aarau [1836], S. 16f.
- 3 Verhandlungen der SNG 1965, wiss. Teil, Zürich [1966], S. 9.
- 4 Verhandlungen der SNG 1915, II. Teil, Aarau [1916], S. 3.
- 5 Verhandlungen der SNG 1965, wiss. Teil, Zürich [1966], S. 10.
- 6 Art. 4 der Statuten der SNG. Die Statuten können unentgeltlich bezogen werden beim Generalsekretariat SNG, Postfach 2535, 3001 Bern.
- 7 Jedes Mitglied einer Gesellschaft, die zur SNG zählt, wird ohne weitere Formalitäten und Verpflichtungen deren individuelles Mitglied; vgl. Art. 16, Abs. 1 der Statuten der SNG.
- 8 Art. 38, Abs. 3 der Statuten der SNG.
- 9 Für Zusammenfassungen dieser Stellungnahmen vgl. Bulletin SGG/SNG, Nrn. 1977/3, 1978/1, 1978/2, 1979/1.
- 10 Das Jahrbuch kann zum Selbstkostenpreis von ca. Fr. 15.- beim Generalsekretariat SNG bezogen werden.
- 11 Sämtliche Beiträge auf Fr. 1000.- auf- bzw. abgerundet.
- 12 Z. B. im Jahrbuch 1978, Administrativer Teil, S. 183-185.
- 13 Dieser Untertitel legte sich die SNG, die in der Schweiz Akademie-Funktionen wahrnimmt, vorab im Hinblick auf den Verkehr mit ausländischen Institutionen und unter Berücksichtigung von deren Gepflogenheiten zu.

## Die Umweltverträglichkeitsprüfung (UVP) als Bestandteil des Bundesgesetzes über den Umweltschutz



P. Duerst \*  
Bundesamt für Umweltschutz,  
Bern

### Summary

The draft of the Federal Council for a law of Environmental Protection, which will be discussed this year in the parliament, represents a statutory regulation of the four parts of foremost importance to environmental protection: Air pollution control, noise abatement, problems of waste management, and regulations on substances dangerous to the environment. This Proposal furthermore contains the institute of Environmental Impact Assessment (EIA).

The EIA is a method to analyze and valorize at an early stage the consequences of a planned large project for the environment. This special procedure of control is already contained in laws of environmental protection in many countries. In view of circumstances prevailing in Switzerland it is very important that the examination is free of any arbitrary action; for that reason, according to the draft Federal law, the EIA comprises the examination of a project in view of its compatibility with all statutory regulations in environmental protection presently in force.

The EIA—i.e. the preliminary examination of a project in regard to environmental legislation—will be evaluated by an authority competent to issue a licence which is based on a report of EIA prepared by those bodies interested in such a licence. The report has to be judged by the special department of Environmental Protection of the state or the canton. The public must be admitted to a free examination of the report and of the result of the examination. Furthermore, it is planned to allow the important organisations in environmental protection of our country to use means of an appeal against the decisions of the authorities concerning EIA-binding installations. This right to appeal is part of our environmental legislation.

### 1. Die Vorarbeiten zu einem Bundesgesetz über den Umweltschutz

Gestützt auf den im Jahre 1971 neu in die Bundesverfassung eingefügten Artikel 24septies hat der Bund gesetzliche Bestimmungen zu erlassen zum Schutze des Menschen und seiner natürlichen Umwelt gegen schädliche und lästige Einwirkungen.

Die Arbeiten für eine auf Artikel 24septies BV abgestützte Umweltschutzgesetzgebung des Bundes wurden

zu Beginn der siebziger Jahre zügig in Angriff genommen und bereits anfangs 1974 konnte ein erster von einer grossen Expertenkommission vorbereiteter Entwurf zu einem umfassenden Bundesgesetz in ein breit angelegtes Vernehmlassungsverfahren geschickt werden. Dieser Entwurf stellte einen Versuch dar, die vielgestaltige Problematik der Umweltgefährdung durch den modernen Menschen mittels eines in einem einzigen Gesetz zusammengefassten, weit gefächerten bundesrechtlichen Instrumentariums in den Griff zu bekommen. Wie das Ergebnis des Vernehmlassungsverfahrens erkennen liess, fand indessen die Idee eines solchen Universalgesetzes in der begrüssten Öffentlichkeit recht wenig Gnade. Für den zweiten Anlauf drängte sich somit eine realistische Beschränkung auf das wirklich Konkretisierbare und rechtlich klar Normierbare nachdrücklich auf.

In mehrjähriger, vorwiegend verwaltungsinterner Arbeit entstand in der Folge ein zweiter, grundlegend neu gestalteter Gesetzesentwurf. Diese Vorlage stellt nunmehr eine Regelung der vier wesentlichsten Teilbereiche des bis heute noch nicht bundesrechtlich geordneten Umweltschutzes dar: Luftreinhaltung, Lärmbekämpfung, Abfallproblematik und Vorschriften über umweltgefährliche chemische Stoffe. In der Wirkung alle vier Teilbereiche umfassend und darüber hinaus bedeutsame zusätzliche Umweltschutzbelange berücksichtigend, enthält der Entwurf ausserdem gleichsam als eine Art «fünfte Säule» das hier näher zu behandelnde Institut der *Umweltverträglichkeitsprüfung (UVP)*.

Dem zweiten Entwurf war im Vernehmlassungsverfahren des Jahres 1978 ein allgemein günstiges Echo beschieden. So wurde es möglich, die Gesetzesvorlage nach einer verhältnismässig kurzen Phase der Schlussbereinigung dem Bundesrate zu unterbreiten, welcher sie ohne Verzug am 31. Oktober 1979 samt einer Botschaft zuhanden der eidgenössischen Räte verabschiedete.

Die Einführung einer UVP war bereits in Artikel 88 des ersten Entwurfes von 1973 vorgesehen. Der Gedanke dieses wichtigen und umfassenden Planungs- und Kontrollinstrumentes für umweltbelastende Vorhaben hat später allen den Gesetzesinhalt betreffenden Rationalisierungs- und Beschneidungsaktionen standgehalten und bildet heute in der bundesrätlichen Vorlage einen bedeutsamen Rest der seinerzeitigen Idee eines universellen Umweltschutzgesetzes.

### 2. Der Begriff der UVP

Nach herrschender Auffassung kann die UVP ganz allgemein definiert werden als ein Verfahren, das die Auswirkungen geplanter menschlicher Vorhaben auf

\* Dr. P. Duerst, Vizedirektor des Bundesamtes für Umweltschutz, 3003 Bern

die physische Umwelt analysiert und bewertet, d. h. die negativen Auswirkungen eines Projekts auf die Umwelt ermittelt und dem Nutzen des Projektes gegenüberstellt. Dieses Verfahren soll eine notwendige Grundlage und Voraussetzung für die Realisierung des fraglichen Projekts bilden.

Die UVP darf nicht schlechthin gleichgesetzt werden mit der im Rahmen des Vollzuges materieller umweltschutzrechtlicher Vorschriften – so etwa bei Bewilligungen oder behördlichen Kontrollen – erfolgenden normalen Überprüfung der Gesetzeskonformität. Zum Verständnis der UVP ist der Hinweis von Bedeutung, dass es sich dabei um *einen besonderen Prüfungsmodus für besondere Fälle* handelt.

Der Ursprung der UVP geht auf das amerikanische Bundesumweltgesetz von 1969 (National Environmental Policy Act NEPA) zurück. Diese Gesetzgebung verpflichtet die Bundesbehörden der USA, bei der Planung umweltbelastender Vorhaben einen Bericht über deren voraussichtliche Auswirkungen, über die beabsichtigten konkreten Schutzmassnahmen, denkbare Alternativlösungen sowie anderweitige Möglichkeiten zur Beseitigung von Interessenkonflikten zu verfassen. Diese Berichte – die sogenannten Impact Statements – werden von besonderen Behörden geprüft und der Öffentlichkeit zur Stellungnahme vorgelegt. Private Organisationen, welche die Interessen des Umweltschutzes vertreten, sind befugt, die Impact Statements gerichtlich anzufechten.

### 3. Die UVP im Umweltschutzrecht europäischer Staaten

Die *Bundesrepublik Deutschland* hat die UVP auf der Stufe der Regierungsverordnung nach dem Vorbild der Regelung in den USA für öffentliche Projekte des Bundes eingeführt. Zu den UVP-pflichtigen Projekten gehören nicht etwa bloss bauliche oder technische Anlagen, sondern auch umweltrelevante Gesetzes- und Verordnungsentwürfe. Das Prüfverfahren ist rein verwaltungsintern und wickelt sich ohne Beteiligung der Öffentlichkeit ab. Das Umweltbundesamt kann zur Begutachtung beigezogen werden, doch wird der Entscheid einzig durch die für die Verwirklichung des Vorhabens zuständige Behörde gefällt.

In *Frankreich* ist die UVP durch Gesetz seit dem Jahre 1976 eingeführt. Grössere öffentliche und private Projekte, die die Umwelt belasten können, müssen mit einem Umweltverträglichkeitsbericht, einer sogenannten «étude d'impact», versehen sein. Dieser Bericht ist vom Projektverfasser oder Bauherrn zu liefern und dient als Entscheidungsgrundlage für die zuständige Bewilligungsbehörde. Die Ergebnisse der UVP werden grundsätzlich veröffentlicht.

In *Schweden* fällt am Umweltschutzgesetz aus dem Jahre 1969 auf, dass zur konkreten Regelung umweltbelastender Tätigkeiten verhältnismässig wenige Vorschriften bestehen. Das Ausüben dieser Tätigkeiten

wird vielmehr von einer besonderen Bewilligung abhängig gemacht, welche ihrerseits an die Voraussetzung der erfolgten Prüfung der Umweltbelastung, der Schutzmassnahmen und der Interessenlage geknüpft ist. Das Bewilligungsverfahren kennzeichnet sich so als eine Art der UVP.

Als gesetzlich vorgeschriebenes, organisationsrechtlich klar geregeltes Verfahren mag die UVP für uns ein Novum darstellen; faktisch ist indessen der Gedanke der frühzeitigen Abklärung möglicher Umweltwirkungen grosser Projekte auch in der Schweiz keinesfalls neu. So finden sich denn bereits im heute geltenden, fragmentarischen Umweltschutzrecht des Bundes gewisse UVP-ähnliche Instrumente und Verfahrensregeln. Als Beispiel hierfür seien erwähnt

- die Überprüfung der Vorhaben des Bundes unter dem Gesichtspunkt der Natur- und Heimatschutzbelange;
- die Umweltstudien im Zusammenhang mit der Ausarbeitung von Nationalstrassenprojekten;
- die Berücksichtigung der Umweltschutzaspekte im Rahmen von Konzessionsverfahren für Flughäfen, Rohrleitungen oder Atoanlagen.

### 4. Randbedingungen für die bundesrechtliche UVP

Die kurzen Streiflichter auf einige ausländische Lösungen lassen erkennen, dass die UVP in den verschiedenen Ländern in recht unterschiedlichen Abwandlungen in die Umweltschutzgesetze und in die Praxis der Verwaltungsbehörden aufgenommen wurde. Dementsprechend besteht weder hinsichtlich der rechtlichen Ausgestaltung, noch in bezug auf den praktischen Ablauf der UVP ein einheitlicher Begriff des Institutes. So bietet sich dem eidgenössischen Gesetzgeber die Möglichkeit, eine UVP schweizerischer Prägung zu schaffen, die unserem eigenständigen Rechtsgefüge sinnvoll angepasst ist und unseren besonderen tatsächlichen Gegebenheiten angemessen Rechnung trägt.

Eine spezifisch schweizerische UVP wird eine Anzahl bestimmter Randbedingungen erfüllen müssen, die einerseits von der durch die Verfassung vorgezeichneten Rechtsauffassung und andererseits von der bestehenden organisatorischen Struktur unseres Staates gesetzt werden. Die wesentlichsten dieser Randbedingungen möchte ich etwa wie folgt umschreiben:

- Zur Gewährleistung der Rechtssicherheit und der Rechtsgleichheit hat sich die UVP am Legalitätsprinzip auszurichten, d. h., sie darf unter keinen Umständen zu einem Mittel der gesetzlichen Schranken verlassenden staatlichen Willkür werden. Diese Gefahr wird namentlich bei Projekten von Privaten zu beachten sein, da bei derartigen Vorhaben grundsätzlich ein Anspruch auf Verwirklichung besteht, sofern sie den Verhaltensvorschriften und Anforderungen des materiellen Umweltschutzrechtes entsprechen;

- da der Vollzug des eidgenössischen Umweltschutzgesetzes zwischen Bund und Kantonen aufgeteilt und sodann auf beiden Stufen auf eine ganze Anzahl von Behörden verteilt werden wird, bedarf es neben einer klaren Begriffsbeschreibung vor allem auch eines einfachen, operablen Ablaufes der UVP;
- gegenüber den belastungsbeschränkenden Verhaltensnormen des Umweltschutzrechtes darf die UVP nur ein subsidiäres Instrument darstellen: Sie darf bloss dort zur Pflicht gemacht werden, wo sie aus besonderen Gründen eindeutig angezeigt ist. Soweit Vorhaben nach Art und Ausmass keine ausserordentlichen Belastungen der Umwelt erwarten lassen und hinsichtlich ihrer allfälligen Emissionen innerhalb der gesetzlich festgelegten Grenzen liegen, dürfte sich die Verpflichtung, in einer speziellen UVP die sorgfältige und umweltgerechte Planung gesondert nachzuweisen, sicher erübrigen.

In Beachtung dieser Randbedingungen soll die im kommenden Umweltschutzgesetz zu verankernde UVP weder eigenes materielles Recht beinhalten, noch zusätzliche formalrechtliche Strukturen bedingen. Die UVP soll vielmehr eine der geltenden Rechtsordnung verhaftete spezielle Art der Entscheidungsfindung für bestimmte umweltrelevante Angelegenheiten sein.

Dieses Verfahren verfolgt einen doppelten Zweck:

- Zum einen ist beabsichtigt, die an der Verwirklichung eines Vorhabens Interessierten *bereits im Planungsstadium* zu veranlassen, sich mit den zu erwartenden Auswirkungen auf die Umwelt ernsthaft zu befassen sowie die erforderlichen Schutzmassnahmen zu studieren und einzukalkulieren;
- zum andern soll das Verfahren der UVP die *allgemeine Transparenz* der Beurteilung der Umweltschutzerfordernisse durch den Interessenten selbst sowie der Überprüfung durch die zuständige Behörde ermöglichen.

## 5. Inhalt und Durchführung der UVP nach dem Gesetzesentwurf

Der bundesrätliche Gesetzesentwurf vom 31. Oktober 1979 regelt die UVP in Artikel 7. Diese Bestimmung hat folgenden Wortlaut:

«<sup>1</sup> Bevor eine Behörde über die Planung, Errichtung oder Änderung von ortsfesten Anlagen, welche die Umwelt erheblich belasten können, entscheidet, prüft sie die Umweltverträglichkeit; der Bundesrat bezeichnet diese Anlagen und regelt das Verfahren.

<sup>2</sup> Der Umweltverträglichkeitsprüfung liegt ein Bericht zugrunde über:

- a. den Ausgangszustand;
- b. das geplante Vorhaben einschliesslich der vorgesehenen Massnahmen zum Schutz der Umwelt;
- c. die voraussichtlich verbleibende Belastung der Umwelt;

d. die weiteren Möglichkeiten zur Verminderung der Umweltbelastung.

<sup>3</sup> Bei öffentlichen Anlagen enthält der Bericht überdies die Begründung des Vorhabens.

<sup>4</sup> Die Behörde kann Auskünfte oder ergänzende Abklärungen verlangen.

<sup>5</sup> Die Umweltschutzfachstellen (Art. 36) beurteilen die Berichte und beantragen der für den Entscheid zuständigen Behörde die zu treffenden Massnahmen. Bei Meinungsverschiedenheiten entscheidet diese aufgrund von Weisungen der ihnen gemeinsam übergeordneten Behörde.

<sup>6</sup> Bei der Beurteilung von Raffinerien, Aluminiumhütten, thermischen Kraftwerken, grossen Kühltürmen oder Deponien für gefährliche Abfälle sowie weiteren vom Bundesrat zu bezeichnenden Anlagen hört die zum Entscheid zuständige Behörde zudem das Bundesamt für Umweltschutz an.

<sup>7</sup> Der Bericht und die Ergebnisse der Umweltverträglichkeitsprüfung können eingesehen werden, soweit nicht überwiegende Interessen die Geheimhaltung erfordern.»

### 5.1. Zum Inhalt

In ihrer Eigenschaft als Prüfverfahren besonderer Art soll die UVP in der Schweiz nur bei Vorhaben Anwendung finden, bei denen erfahrungsgemäss mit ausgeprägten Umweltgefährdungen gerechnet werden muss. Gemeint sind dabei in erster Linie grosse Anlagen, bei denen die mit dem Bau und dem Betrieb verbundenen Umweltprobleme infolge ihres Ausmasses oder ihrer Komplexität umfangreiche und sorgfältige Vorabklärungen erfordern. Von der Pflicht zur UVP sollen öffentliche und private Anlagen gleichermaßen erfasst werden; als Beispiele fallen in Betracht Verkehrsanlagen (Hochleistungsstrassen, Bahnanlagen, Flughäfen und Flugplätze), grosse Industrieanlagen, Energietransportanlagen, Schiessplätze sowie grössere Wasser- oder Meliorationsbauten. Die abschliessende Aufzählung der UVP-pflichtigen Anlagen soll mittels einer bundesrätlichen Verordnung erfolgen.

Die Beurteilung der Umweltverträglichkeit einer Anlage durch die hierfür zuständige Behörde umfasst ihre Überprüfung auf die *Vereinbarkeit mit dem gesamten Umweltschutzrecht* des Bundes. Dabei steht natürlich die Kontrolle der Einhaltung der Bestimmungen des Bundesumweltschutzgesetzes und seiner Ausführungsvorschriften im Vordergrund; darüber hinaus sind jedoch sämtliche allenfalls zu erwartenden Umwelteinwirkungen zu prüfen, die vom Geltungsbereich von Umweltschutzvorschriften in anderen Bundesgesetzen erfasst werden, so etwa in den Gesetzgebungen über den Gewässerschutz, den Natur- und Heimatschutz, die Fischerei oder die Forstpolizei. Damit reicht die Wirkung der UVP weit über die Spannweite der materiell-rechtlichen Verhaltensvorschriften des Gesetzes hinaus und wird gleichsam zu einem eigenständigen

Instrument des Umweltschutzrechtes. Die Berechtigung eines solchen Instrumentes liegt darin, dass bei grossen Anlagen die mannigfaltigen Umweltbeziehungen und möglichen Umweltbelastungen sowie auch die Mittel und Wege zur Beschränkung von Gefahren nur aus einer Gesamtschau der umweltschutzrechtlichen Forderungen beurteilt werden können.

Die zuständige UVP-Behörde fällt ihr Urteil aufgrund eines *Umweltverträglichkeitsberichtes*, der von der an der Realisierung des Vorhabens interessierten Stelle – Bauherrschaft, antragstellende Behörde – vorzulegen ist. Dieser Bericht wird nicht nur für öffentliche, sondern auch für alle UVP-pflichtigen privaten Anlagen verlangt. – In seinem Inhalt geht der Bericht vom ursprünglichen Zustand der Umwelt aus und stellt dessen voraussehbare Veränderung durch das Vorhaben dar. Sofern das Projekt bereits Massnahmen zum Schutz der Umwelt vorsieht, sind diese Vorkehren darzulegen und hinsichtlich ihrer Wirkung zu beschreiben. Bieten sich ausserdem noch andere Möglichkeiten, um die Umweltbelastung zusätzlich zu vermindern, so sind diese ebenfalls anzugeben.

Bei umweltbelastenden *öffentlichen Anlagen* soll der Bericht ausser der Kompatibilität des Vorhabens mit den Umweltschutzvorschriften auch seine eigentliche Begründung durch die im Spiel stehenden wesentlichen Interessen darlegen. Im Zuge dieser Interessenabwägung sind gegebenenfalls Vergleiche zwischen verschiedenen denkbaren Projektvarianten anzustellen.

Über den Inhalt und die Ausgestaltung der Berichte wird das Ordnungsrecht nähere Vorschriften aufstellen. Um den Geschstellern die Berichtsredaktion und den Behörden die Prüfung zu erleichtern, ist die Erstellung detaillierter Checklisten für die verschiedenen Kategorien UVP-pflichtiger Anlagen vorgesehen.

### 5.2. Zur Durchführung

Einer der wichtigsten Grundgedanken des Gesetzesentwurfes besteht darin, dass der Vollzug der neuen Vorschriften beim Bund und bei den Kantonen mit möglichst wenig organisationsrechtlichem und verwaltungstechnischem Aufwand verwirklicht werden soll. Das neue Recht soll weitestgehend von bereits institutionalisierten Behörden im Rahmen bestehender Verfahren oder Verfahrensmodelle gehandhabt werden.

Dieser Idee entsprechend ist die durch das Bundesgesetz auf eidgenössischer wie auf kantonaler Ebene einzuführende UVP keine zusätzliche Prozedur, sondern viel eher eine dem formellen Entscheidverfahren zeitlich vorgeschaltete Evaluationsphase. Die konkreten Regeln für die Abwicklung dieser Phase werden im künftigen Verordnungsrecht festzulegen sein.

Gemäss Gesetzesentwurf wird die UVP – also gewissermassen die umweltrechtliche Vorprüfung eines Projektes – anhand des erwähnten Verträglichkeitsberichtes durch die über die Verwirklichung des Vorhabens

entscheidende Behörde durchgeführt. Es ist dies, je nach der Art des betreffenden Vorhabens, die Baupolizeibehörde von Kanton oder Gemeinde, das kantonale Arbeitsinspektorat (für Fabrikanlagen) oder eine andere eidgenössische bzw. kantonale Bewilligungs-, Plangenehmigungs- oder Konzessionsbehörde. Durchläuft ein Projekt von der ersten Planung bis zu seiner Realisierung mehrere Stufen mit verschiedenen behördlichen Entscheidungen, so ist die UVP in diejenige Phase zu legen, die zum ersten Mal eine zuverlässige Beurteilung der möglichen Umweltbelastung und der zu treffenden Schutzmassnahmen erlaubt. Im einzelnen wird es Sache der Ausführungsgesetzgebung sein, den optimalen Zeitpunkt für die Prüfung zu bezeichnen.

### 6. Die Mitsprache der Umweltschutzfachstellen

Der Gesetzesentwurf verpflichtet Bund und Kantone, für die Beurteilung von Umweltschutzfragen besondere Fachstellen zu schaffen bzw. zu bezeichnen (Art. 36). Bei der Planung grösserer, unter dem Gesichtspunkt des Umweltschutzes bedeutsamer Vorhaben besteht bisweilen die Gefahr, dass sowohl die Bauherrschaft als auch die zuständige Bewilligungs-, Genehmigungs- oder Konzessionsbehörde geneigt sind, dem Projekt unter allen Umständen zum Erfolg zu verhelfen und die der Verwirklichung allenfalls entgegenstehenden Umweltschutzbelange allzu gering zu beurteilen; ausserdem liegt es vor allem bei den ganz grossen, für den Umweltschutz problematischen Projekten auf der Hand, dass nur dann Gewähr für das richtige Festlegen der Massnahmen bestehen kann, wenn die Angelegenheit durch die wissenschaftlich und fachtechnisch versierte Umweltfachstelle bearbeitet wird.

Aus diesen Gründen ist es erforderlich, dass die Umweltverträglichkeitsberichte für sämtliche UVP-pflichtigen Vorhaben der eidgenössischen bzw. einer kantonalen Fachstelle zur Begutachtung vorgelegt werden. In ihrem Gutachten können die Fachstellen den sachentscheidenden Behörden von Bund oder Kantonen zusätzliche Schutzmassnahmen beantragen. – Zur Begutachtung zuständig sind die kantonalen Fachstellen, sofern der eigentliche Sachentscheid durch eine kantonale oder kommunale Behörde zu fällen ist; entscheidet dagegen eine eidgenössische Behörde über das Vorhaben, so hat das Bundesamt für Umweltschutz das Gutachten zu erstatten. Bei Vorhaben, die die Umwelt in besonders ausgeprägtem Masse gefährden können, muss in jedem Falle das Bundesamt für Umweltschutz angehört werden. Sofern der Sachentscheid in die Zuständigkeit einer kantonalen Behörde fällt, ersetzt diese Anhörung allerdings keineswegs die Beurteilung durch die kantonale Umweltschutzfachstelle; dem Bundesamt steht auch kein Weisungsrecht gegenüber den sachentscheidenden kantonalen oder kommunalen Stellen zu.

Sollte die entscheidende Behörde mit dem Gutachten oder den Anträgen der Umweltschutzfachstelle nicht einig gehen, so leitet sie die Angelegenheit an die Behörde, die beiden Instanzen gemeinsam übergeordnet ist, zur Beurteilung weiter. Aufgrund ihrer eigenen Beurteilung erteilt sodann die Oberbehörde die nötigen Weisungen für den Entscheid.

### 7. Die Rolle der Öffentlichkeit

Bei der Planung von UVP-pflichtigen Anlagen hat die Öffentlichkeit – im engeren Sinne die von den möglichen Umweltbelastungen unmittelbar betroffene Bevölkerung – ein berechtigtes Interesse daran, zu erfahren, welche Wirkungen zu erwarten und welche Schutzmassnahmen in Aussicht genommen sind. Das Gesetz sieht deshalb vor, die Berichte und die Prüfungsergebnisse samt den Stellungnahmen der Umweltschutzfachstellen grundsätzlich zur freien Einsicht offenzuhalten. Eine unmittelbare Rechtswirkung ist indessen an das allgemeine Zugänglichmachen der UVP-Ergebnisse nicht geknüpft; es handelt sich insbesondere keineswegs um ein formelles Planaufgabe- und Einspracheverfahren mit eigenen Beschwerde- oder gar Popularklagemöglichkeiten. Massgebend bleiben in verfahrensrechtlicher Hinsicht vielmehr allein die für den normalen Sachentscheidungsprozess betreffend das Projekt geltenden Verfahrensregeln und Rechtsmittel. In diesem Rahmen könnte natürlich mit üblichen Rechtsmitteln die Rüge erhoben werden, die gesetzlich gebotene UVP sei nicht oder mangelhaft durchgeführt worden, bzw. ihre Ergebnisse seien falsch gewürdigt worden; dieser ordentliche Rechtsmittelweg stünde allerdings nicht der Öffentlichkeit schlechthin, sondern bloss den durch die fragliche Entscheidung Beschwerden offen.

Von einer eigentlichen Mitbeurteilung der Umweltschutzaspekte grosser Anlagen durch die Öffentlichkeit kann unter diesen Umständen wohl nicht gesprochen werden. Ich meine aber, dass die Pflicht zur völligen Transparenz bei der Planung solcher Projekte zum mindesten eine beachtliche faktische und politische Wirkung entfalten wird. So werden dadurch einerseits Gesuchsteller und entscheidende Behörden verstärkt zur gewissenhaften Abklärung und kritischen Würdigung der Umweltschutzbelange veranlasst; andererseits trägt die offene Darlegung einer sorgfältig durchgeführten UVP sicher Wesentliches zur Sachlichkeit der Diskussion über die Umweltprobleme grosser Vorhaben bei.

Eine ganz besondere Möglichkeit der Mitbeurteilung UVP-pflichtiger Projekte räumt nun aber der Gesetzesentwurf in seinem Artikel 49 den bedeutenden schweizerischen Umweltschutzorganisationen ein: Diese Vereinigungen mit ideeller Zwecksetzung erhalten die Befugnis, gegen behördliche Entscheide die sogenannte *Verbandsbeschwerde* einzulegen:

«<sup>1</sup>Soweit gegen kantonale Verfügungen oder gegen Verfügungen von Bundesbehörden über die Planung, Errichtung oder Änderung von ortsfesten Anlagen, für die eine Umweltverträglichkeitsprüfung nach Artikel 7 erforderlich ist, die Verwaltungsbeschwerde oder die Verwaltungsgerichtsbeschwerde zulässig ist, steht das Beschwerderecht auch den gesamtschweizerischen Umweltschutzorganisationen zu.

<sup>2</sup>Der Bundesrat bezeichnet die zur Beschwerde berechtigten Organisationen.»

Zu beachten ist, dass es sich bei der Verbandsbeschwerde nicht etwa um ein neu zu schaffendes, besonderes Rechtsmittel handelt, wie dies unter Umständen aus der Bezeichnung abgeleitet werden könnte; gemeint ist vielmehr die im Gesetz klar verankerte Legitimation der ideellen Organisationen des Umweltschutzes zum Einlegen der ordentlichen Rechtsmittel gegen die behördliche Sachentscheide, die Umweltschutzrecht verletzen.

Zum Weiterzug von Verfügungen der Verwaltungsbehörden an eine höhere Instanz sind nach den normalen Verfahrensregeln nur die direkten Adressaten dieser Verfügungen sowie die von diesen unmittelbar Betroffenen berechtigt. Nun kommt es aber häufig vor, dass als Folge der Errichtung von Anlagen widerrechtliche Beeinträchtigungen der Umwelt entstehen, ohne dass sich ein engerer Kreis von in besonderem Masse Betroffenen ermitteln liesse; sodann sind auch Fälle denkbar, in denen die besonders Betroffenen in Erwartung eigener Vorteile oder gar unter gewissem Druck auf ihre Opposition verzichten. – Es waren zahlreiche Erfahrungen dieser Art, die den Anlass dazu gaben, die Legitimation zur Beschwerdeführung gegen behördliche Verfügungen über UVP-pflichtige Anlagen von Gesetzes wegen auf die repräsentativen Umweltschutzverbände auszudehnen. Eine ähnliche Regelung findet sich in übrigen bereits im Bundesgesetz über den Natur- und Heimatschutz; sie hat sich in ihrem Bereich als eine bedeutsame Steigerung der Mitwirkung der Öffentlichkeit bei der Erhaltung wertvoller Schutzgüter erwiesen.

### 8. Schlussbemerkung

Im Entwurf zum Bundesgesetz über den Umweltschutz ist das Instrument der UVP in einem einzigen Artikel umschrieben. Diese enthält in der für Gesetze typischen knappen und konzentrierten Sprache

- die Verpflichtung zur Durchführung der Prüfung,
- die generelle Bezeichnung der zuständigen Instanz und der für die Prüfung zu wählenden zeitlichen Phase,
- die allgemeine Kennzeichnung der UVP-pflichtigen Vorhaben sowie
- die wichtigsten Grundsätze für das einzuschlagende Verfahren.

Damit ist unter dem Gesichtspunkt des positiven Rechtes und seiner Normwirkung das Wesentliche ausgesagt. Zur genauen begrifflichen Bestimmung der schweizerischen UVP, zur Abgrenzung ihrer Tragweite und zur Fixierung ihres Ablaufes bedarf es indessen noch zahlreicher Präzisionsarbeiten zuhanden der künftigen Ausführungsgesetze und -verordnungen bei Bund und Kantonen. In einer ersten Phase wird es insbesondere darum gehen, den Kreis der UVP-pflichtigen Vorhaben festzusetzen, diese Vorhaben in geeignete Kategorien einzuteilen und für die einzelnen Kategorien zweckmässige Ablaufschemas der UVP zu finden. Die Vorbereitung des Bundesumweltschutzgesetzes hat sich bekanntlich recht zeitraubend und keineswegs ohne Schwierigkeiten gestaltet. In rein fachlicher, in rechtlicher sowie in politischer Beziehung zeigten sich gleichsam auf Schritt und Tritt heikle und schwer zu bewältigende Probleme. Im Rückblick auf die Entwurfsarbeiten der vergangenen Jahre ist es deshalb um so erfreulicher, feststellen zu können, dass das gesetzliche Instrument der UVP eigentlich zu keiner Zeit und von keiner Seite grundsätzlich bekämpft oder auch nur in Frage gestellt worden ist. Daraus darf wohl mit Fug der Schluss gezogen werden, die Behörden hätten die UVP bei umweltrelevanten Angelegenheiten allgemein als eine bedeutende Erleichterung für ihre Entscheidungsfindung erkannt; ferner sind sich die Verfasser umweltrelevanter Projekte offensichtlich darüber im klaren, dass eine gesetzliche UVP im Grunde nur diejenigen Abklärungen verlangen wird, die im Zuge einer sorgfältigen Sachplanung schon heute gemacht werden.

Damit hat die Idee eines besonderen Rechtsinstitutes für die systematische Bewertung der Umweltverträglichkeit grösserer Vorhaben ein allgemein günstiges Echo gefunden. Dies mag zur Hoffnung berechtigen, der Gesetzesentwurf werde in diesem Punkte auch beim Parlament eine gute Aufnahme finden.

### Zusammenfassung

Der im Laufe dieses Jahres vom Parlament zu behandelnde bundesrätliche Entwurf zu einem Umweltschutzgesetz stellt eine rechtliche Regelung der vier wesentlichen Teilbereiche des Umweltschutzes dar: Luftreinhaltung, Lärmbekämpfung, Abfallproblematik und Vorschriften über umweltgefährliche Stoffe. Darüberhinaus enthält die Vorlage das Institut der *Umweltverträglichkeitsprüfung (UVP)*.

Die UVP ist ein Verfahren, das die Auswirkungen geplanter Grossprojekte auf die Umwelt frühzeitig analysiert und bewertet. Dieses besondere Prüfverfahren findet sich bereits in den Umweltschutzgesetzen zahlreicher Staaten. Für die schweizerischen Verhältnisse ist es besonders wichtig, dass die Prüfung frei von jeder Willkür ist; die UVP nach dem Bundesgesetzesentwurf beinhaltet deshalb die Überprüfung eines Projektes auf seine Vereinbarkeit mit dem gesamten geltenden Umweltschutzrecht.

Die UVP – also die umweltrechtliche Vorprüfung eines Projektes – wird anhand eines von den Interessenten zu verfassenden Umweltverträglichkeitsberichtes von der in der Sache zuständigen Konzessions- oder Bewilligungsbehörde vorgenommen. Der Bericht ist dabei in jedem Fall von der Umweltschutzfachstelle des Bundes oder des Kantons zu begutachten. In den Bericht und in das Prüfungsergebnis ist der Öffentlichkeit freie Einsicht zu gewähren. Ausserdem ist vorgesehen, den bedeutenden Umweltschutzorganisationen des Landes die Befugnis einzuräumen, gegen die behördlichen Entscheide über UVP-pflichtige Anlagen von den im Bundesrecht festgelegten Beschwerdemöglichkeiten Gebrauch zu machen.

## Die Umweltverträglichkeitsprüfung im amerikanischen Recht



Laurent François Carrel\*,  
Bern

\* Dr. Laurent F. Carrel, Fürsprecher, Direktion für Verkehr, Energie- und Wasserwirtschaft des Kantons Bern (bis 31. 1. 1980), Rathausplatz 1, CH-3011 Bern

Manuskript erhalten am 7.1.1980

### Summary

On January 1, 1970, the President of the United States signed into law the National Environmental Policy Act (NEPA). The Act establishes a national policy requiring all Federal agencies to give full consideration to environmental effects in planning and carrying out their programs. To ensure that the agencies implement this policy, NEPA requires each Federal agency to prepare a detailed statement of environmental impact on every major Federal action that might significantly affect the quality of the human environment. An adequate Impact Statement must provide full disclosure of the environmental factors involved in a proposed action. NEPA contains strong directives to all Federal agencies to follow this new policy. The courts have held that impact statements must be prepared at the earliest possible time for each distinct stage of agency decision making. The required content of the statement is spelled out in NEPA.

To a significant degree, NEPA has succeeded in its objective of incorporating an environmental perspective into the decision making process of Federal agencies. The Swiss draft of an Environmental Impact Statement Procedure differs on a wide array of aspects from the American model.

Am 1. Januar 1970 trat in den Vereinigten Staaten der «National Environmental Policy Act» (NEPA) in Kraft. Das Bundesgesetz beinhaltet: Die Verkündung einer nationalen Umweltpolitik, die Schaffung eines «Vollzugs-Instrumentes» in der Form der Umweltverträglichkeitsprüfung (Environmental Impact Statement Procedure), die Errichtung eines Umweltrates an der Seite des Präsidenten (Council on Environmental Quality) sowie das Erfordernis der jährlichen Berichterstattung der Regierung an den Kongress über Zustand und Entwicklungstendenzen der Umwelt. Ohne Zweifel ist die Pflicht bei geplanten umweltbeeinflussenden Massnahmen vorgängig einen Umweltverträglichkeitsbericht zu verfassen, die wichtigste im NEPA enthaltene Bestimmung.

#### Inhalt und Zweck

Der Umweltverträglichkeitsbericht ist ein Dokument, welches von den Bundesbehörden verfasst wird und die Überprüfung der Umweltfolgen neuer Gesetzesvorschläge und «anderer wichtiger Massnahmen, welche die Beschaffenheit der menschlichen Umwelt bedeutsam beeinflussen» zum Inhalt hat.

Vordringlichstes Ziel der Umweltverträglichkeitsprüfung (UVP) ist, die Bundesbehörden zu einer umfassenden und eingehenden Untersuchung und Darstellung der Umweltfolgen geplanter Massnahmen anzuhalten. Die Resultate der Überprüfung werden in einem schriftlichen Bericht festgehalten, welcher der zuständigen Bundesbehörde als *ökologische Entscheidungsgrundlage* dienen soll. Er erlaubt ein informiertes Handeln und erleichtert den zuständigen Stellen den Entscheid, ob ein geplantes Vorhaben trotz unvermeidbarer Umweltkonsequenzen zur Ausführung gelangen soll oder nicht. Gleichzeitig soll der Umweltverträglichkeitsbericht all jenen, die an der Entscheidungsvorbereitung der geplanten Massnahme nicht unmittelbar beteiligt sind, als Grundlage dienen, damit sie sich selbst ein unabhängiges Urteil über die Wünschbarkeit der Massnahme im Lichte ihrer Umweltfolgen bilden können.

#### Geltungsbereich

Sämtliche amerikanischen Bundesbehörden unterliegen der Pflicht Umweltverträglichkeitsprüfungen durchzuführen. Einschränkungen von diesem Grundsatz bestehen bloss für die Präsidialbüros und die Umweltschutzbehörde (Environmental Protection Agency), da sich letztere primär mit dem Vollzug und der Überwachung von Massnahmen zum Schutz der Umwelt befasst.

Um die Bundesverwaltung nicht zu überlasten und eine Konzentration der Kräfte für die Überprüfung der wesentlichen Umweltprobleme herbeizuführen, bedürfen bloss wichtige Bundesmassnahmen, welche die Beschaffenheit der menschlichen Umwelt bedeutsam beeinflussen einer UVP. Während bei der schweizerischen

Lösung die UVP bloss auf ortsfeste Anlagen Anwendung finden soll, sieht das amerikanische Recht vor, praktisch jede Form wichtiger Bundesaktivität, welche die Umwelt erheblich belastet, einer vorgängigen Überprüfung zu unterziehen so u.a. Anlagen und sonstige Einzelvorhaben, Programme oder Konzepte, generelle Rechtsvorschriften, Richtlinien und Gesetzgebungsvorschläge. Dahinter steckt die Überlegung, dass die Ausführung von Einzelvorhaben meist nur das letzte Glied einer langen Reihe von Vorentscheiden bildet. Auf dieser untersten Stufe stehen aber in der Regel bloss noch in sehr eingeschränkter Masse Alternativen zur vorgesehenen Massnahme für eine vergleichende Überprüfung zur Verfügung. Die UVP läuft ebenfalls Gefahr, zur nachträglichen Rechtfertigung bereits viel früher getroffener Grundsatzentscheide, die ihrerseits nie einer entsprechenden Überprüfung unterlagen, missbraucht zu werden. Deshalb werden in den USA zusätzlich sog. «Programm-Umweltverträglichkeitsberichte» verfasst. Sie sind ein vorzügliches Instrument, um vorerst die Umweltverträglichkeit von Grundsatzfragen und -entscheidungen zu ermitteln und ermöglichen der Regierung konkurrierende Zielsetzungen bedeutender Programme und Bundesvorhaben miteinander in Einklang zu bringen. Auf unterer Stufe werden «Projekt-UVP» durchgeführt, welche es ermöglichen, nach einer mehr generell abstrakten Fragestellung, individuell-konkrete Gesichtspunkte eines Vorhabens, z. B. verschiedene Standortvarianten, in den Vordergrund zu rücken. Es hat sich nämlich als äusserst aufwendiges Unterfangen erwiesen, auf einer einzigen Stufe sämtliche sachdienlichen Fragen gleichzeitig überprüfen zu wollen. Es ist nicht verwunderlich, dass in den Vereinigten Staaten Anzahl und Bedeutung der verfassten Programm-UVP in den letzten Jahren stetig gestiegen ist.

Man wird auch in der Schweiz die UVP stets kritisch daraufhin überprüfen müssen, ob sie der Versuchung unterliegen, bereits gefasste Entscheide nachträglich zu rechtfertigen, insbesondere weil gemäss Art. 7 Abs. 3 des Bundesgesetzes der Bericht bei öffentlichen Anlagen überdies die Begründung des Vorhabens zu enthalten hat.

Sicherlich werden an die Verfasser der UVP, ob Bundesbehörden, kantonale Instanzen oder Gemeinden, hohe Erwartungen gestellt. Sie müssen einerseits eine streng objektive UVP einer geplanten Anlage durchführen, hierauf eine sachliche Begründung des Vorhabens liefern, d. h. in erster Linie den im öffentlichen Interessen stehenden Nutzen des Vorhabens nachweisen, und gleichzeitig sind sie auch zuständig, das öffentliche Vorhaben auszuführen.

#### Zeitpunkt der Überprüfung

*Im Urteil «Kleppe v. Sierra Club»*\* des obersten Bundesgerichtes der Vereinigten Staaten vom 28. Juni 1976

\* 427 U.S. 390 (U.S. June 28, 1976)

steht hiezu die wegleitende Forderung: «Der frühzeitige Beginn eines Umweltverträglichkeitsberichtes ist mehr als ein Verfahrenserfordernis. Die frühzeitige Beachtung von Umweltkonsequenzen mittels Abfassung eines Umweltverträglichkeitsberichtes ist das zentrale Ziel des NEPA...». Die Behörden sind somit aufgerufen, bereits in das erste technische, wirtschaftliche oder finanzielle Studium einer Massnahme Umweltüberlegungen einzuschliessen. Ebenso wichtig ist jedoch das Erfordernis, die UVP rechtzeitig zu beenden. Zur Bestimmung des zeitgerechten Abschlusses des Berichtes hat sich die Behörde den Hauptzweck der UVP vor Augen zu halten, als Entscheidungsgrundlage in Umweltbelangen zu dienen. Der Umweltverträglichkeitsbericht muss abgeschlossen sein, bevor über die Durchführung der Massnahme entschieden wird.

### Zweistufigkeit der UVP

Sämtliche amerikanische Bundesbehörden erstellen ihre Umweltverträglichkeitsberichte in zwei klar unterscheidbaren Phasen. Der Vorentwurf ist ein detaillierter, vorläufiger Bericht über mögliche Umweltauswirkungen einer geplanten Massnahme oder Alternativen dazu, welcher anschliessend dem Kommentierungsverfahren zugeführt wird. In dieser Phase wird der Vorentwurf der Begutachtung und Kritik der gesetzlich zuständigen oder über besondere Sachkenntnis verfügenden Bundesbehörden, einzelstaatlichen und kommunalen Verwaltungsstellen sowie der Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Dieser Phase wird ausschlaggebende Bedeutung beigemessen: hier sollen Irrtümer und Fehler im Sachverhalt aufgedeckt, übermässiger Einseitigkeit oder Unterlassungen entgegengetreten sowie auf andere Beurteilungsmöglichkeiten hingewiesen werden.

Der definitive Umweltverträglichkeitsbericht enthält zusätzlich die zum Vorentwurf eingegangenen Stellungnahmen und Kommentare, sowie die Entgegnungen oder Neuüberprüfungen der zuständigen Bundesbehörden.

### Inhalt der UVP

Zwar bestimmt der NEPA den notwendigen Inhalt der UVP. Im Bericht sollen eingehend geprüft werden:

- Die Auswirkungen der vorgesehenen Massnahmen auf die Umwelt;
- alle nachteiligen Einwirkungen auf die Umwelt, die sich nicht vermeiden liessen, falls die vorgeschlagene Massnahme durchgeführt wird;
- Alternativen zur vorgeschlagenen Massnahme;
- das Verhältnis zwischen örtlich kurzfristiger Nutzung der menschlichen Umwelt und der Wahrung und Hebung langfristiger Produktivität;
- jede sich bei Durchführung der vorgeschlagenen Massnahme ergebende, irreversible und unwiederbringliche Bindung von Hilfsquellen.

Im Gegensatz zu den Verfahrensbestimmungen des NEPA, welche strikte zu befolgen sind, gesteht das Richterrecht den Behörden bei der Bestimmung des notwendigen Inhaltes eines Umweltverträglichkeitsberichtes je nach Art der geplanten Massnahme aber einen gewissen Ermessensspielraum zu. Auch bezüglich Form und Gestaltung des Berichts ist die zuständige Behörde relativ frei.

An dieser Stelle soll bloss auf die zwingend vorgeschriebene Pflicht der Behörden eingegangen werden, andersartige Lösungsansätze mitzuüberprüfen, welche in einem vernünftigen Rahmen zur Verfügung stehen. Alternativen suchen das von der geplanten Massnahme angestrebte Ziel auf einem andern Weg zu erreichen, wobei von ihnen weniger unerwünschte Umweltauswirkungen zu erwarten sind.

Mit dieser Vorschrift soll sichergestellt werden, dass die zuständige Behörde über eine vernünftige Auswahl an Lösungsansätzen mit entsprechenden Vor- und Nachteilen für die Beschaffenheit der Umwelt als Entscheidungsgrundlage verfügt. Zwingend vorgeschrieben und durch das Richterrecht ausnahmslos durchgesetzt ist das Erfordernis, auch die Nichtdurchführung der Massnahme als Alternative zu prüfen.

### Beurteilung

Trotz nicht zu verleugnender Schwierigkeiten und einem respektablem Aufwand zur Lösung der komplexen Probleme, werden heute Wert und Nützlichkeit der UVP von den amerikanischen Behörden anerkannt. Die UVP hat eine systematische und umfassende Fragestellung bezüglich der Umweltkonsequenzen vorgeschlagener Massnahmen eingeleitet und zu einer bis anhin unerreichten interdisziplinären Arbeitsweise innerhalb der Bundesverwaltung geführt. Das Bundesgesetz war zugleich eine Herausforderung an die traditionelle Art und Weise, wie komplexe Probleme, welche in den Zuständigkeitsbereich einer Mehrzahl von Verwaltungsstellen fielen, bewältigt werden. Durch die Berücksichtigung eines weiten Kreises von Alternativen und der vorgesehenen Konsultations- und Kommentierungspflicht wurde der Entscheidungsprozess verfeinert, gleichzeitig die bundesverwaltungsinterne Koordination verbessert. Die UVP erwies sich zudem als wertvolles neues Instrument, bundesbehördliche, einzelstaatliche und kommunale Bestrebungen aufeinander abzustimmen.

Obschon man im gegenwärtig laufenden Gesetzgebungsverfahren immer wieder auf das amerikanische Muster der UVP verweist, ist hervorzuheben, dass sich dieses in wesentlichen Zügen sowohl in materieller als auch in formeller Hinsicht von der vorgesehenen schweizerischen Lösung unterscheidet. In den Mitteilungen des Bundesamtes für Umweltschutz vom November 1979 (Nr. 4/79) wird die Meinung vertreten, die UVP bringe nichts grundsätzlich Neues. «Die Einführung der UVP ins neue Umweltschutzrecht des

Bundes bedeutet weder für die an der Erstellung von Anlagen Interessierten, noch für die über die Vorhaben entscheidenden Behörden einen ins Gewicht fallenden Mehraufwand an Arbeit oder Kosten. Faktisch werden in unserem Lande nämlich schon heute sowohl beim Bund wie auch bei den Kantonen alle öffentlichen Projekte mit möglichen umweltbelastenden Wirkungen vor ihrer Ausführung in UVP-ähnlichen Prozessen überprüft.» Obschon die UVP schweizerischer Prägung sowohl in ihrer Ausgestaltung, als auch in ihrer Wirkung im Vergleich zum amerikanischen Modell stark beschränkt wurde, sind an dieser sehr optimistischen Einschätzung der Lage, sowohl bezüglich Ist-Zustand als auch bezüglich notwendigem Mehraufwand nach Einführung der UVP Zweifel anzumelden. Es ist interessant, der Lagebeurteilung auf Bundesebene diejenige entgegenzustellen, die der damalige Präsident der USA im ersten Umweltbericht an den Kongress 1970 abgab, zu einem Zeitpunkt also, in dem der NEPA eben erst in Kraft getreten war. Zu den hauptsächlichsten Gründen der Umweltzerstörung zählte der Präsident: «das Versäumnis, Umweltfaktoren als natürlichen und notwendigen Bestandteil unseres Planungs- und Entscheidungsmechanismus Rechnung zu tragen.» Anschliessend stellte er fest:

«Offensichtlich können so tief sitzende Ursachen nicht über Nacht korrigiert oder einfach weggelagert werden... Wir müssen nichts weniger, als eine grundlegende Neuordnung, wie unsere Gesellschaft an Probleme herangeht und Entscheide fällt, anstreben.»

#### Zusammenfassung

Am 1. Januar 1970 trat in den Vereinigten Staaten der «National Environmental Policy Act» (NEPA) in Kraft. Das Bundesgesetz beinhaltet u.a. die Umweltverträglichkeitsprüfung.

Der Umweltverträglichkeitsbericht ist ein Dokument, welches von den Bundesbehörden verfasst wird und die Überprüfung der Umweltfolgen neuer Gesetzesvorschläge und «anderer wichtiger Massnahmen, welche die Beschaffenheit der menschlichen Umwelt bedeutsam beeinflussen» zum Inhalt hat. Vordringlichstes Ziel der Umweltverträglichkeitsprüfung (UVP) ist, die Bundesbehörden zu einer umfassenden Untersuchung und Darstellung der Umweltfolgen geplanter Massnahmen anzuhalten.

Sämtliche amerikanischen Bundesbehörden unterliegen der Pflicht, bei der Planung einer Massnahme frühzeitig einen Umweltverträglichkeitsbericht zu erstellen. Das Bundesgesetz schreibt seinen notwendigsten Inhalt vor. Wert und Nützlichkeit der UVP werden von den amerikanischen Behörden anerkannt.

Die schweizerische Lösung unterscheidet sich in wesentlichen Zügen, sowohl in materieller als auch in formeller Hinsicht vom amerikanischen Modell.

## Luftreinhaltung in der Lack- und Farbenindustrie, gesetzliche Vorschriften heute und in Zukunft



U. Jansen \*  
Bundesamt für Umweltschutz,  
Bern

#### Summary

In Switzerland air pollution problems of the paint and coating industry are treated so far based on art.6 of the federal labor law, which includes the protection of the neighborhood of a plant. The future environmental protection law will allow to apply the principle of prevention i.e. to limit any harmful or bothering impact to the environment as much as technically practicable and economically acceptable. Harmful effects must be prevented under any circumstances. The paint and coating industry will be particularly concerned with emission limits for

\* U. Jansen, dipl. Chem., Bundesamt für Umweltschutz, 3003 Bern

organic substances. However, some installations will also be subjected to special process oriented conditions. Furthermore, limits for odour emissions are feasible.

#### Einleitung

Am 31. Oktober 1979 hat der Schweizerische Bundesrat dem Parlament den Entwurf zu einem Bundesgesetz über den Umweltschutz unterbreitet. Es scheint verständlich, dass in diesem Zusammenhang auch seitens der Industrie ein reges Interesse an den zukünftig zu erwartenden Umweltschutzbestimmungen besteht. Die vorliegenden Ausführungen beziehen sich insbesondere auf den Bereich der Luftreinhaltung in der Lack- und Farbenindustrie, wobei die allgemeinen Erläuterungen zum Gesetzesentwurf selbstverständlich auch für andere Verursacherguppen ihre Gültigkeit haben.

#### Bestehende Luftreinhaltvorschriften

Die heute in der Schweiz gültigen gesetzlichen Bestimmungen zur Reinhaltung der Luft stellen in erster Linie eine Art Nachbarschutzrecht dar. Zu erwähnen ist hier das bei der industriellen Luftreinhaltung im Vordergrund stehende Arbeitsgesetz, dessen Art.6 wie folgt lautet:

«Der Arbeitgeber ist verpflichtet, zum Schutze von Leben und Gesundheit der Arbeitnehmer sowie zum Schutze der Umgebung des Betriebes vor schädlichen und lästigen Einwirkungen alle Massnahmen zu treffen, die nach der Erfahrung notwendig, nach dem Stand der Technik anwendbar und den Verhältnissen des Betriebes angemessen sind».

In seiner vorliegenden Form stellt Art. 6 also in starkem Masse auf die Zu- bzw. Unzumutbarkeit von Einwirkungen (Immissionen) eines *einzelnen* Betriebes auf seine unmittelbare Umgebung ab. Da konkrete Ausführungsvorschriften zu diesem Gesetzesartikel fehlen, muss praktisch in jedem Einzelfall neu entschieden werden, welche technischen oder betrieblichen Massnahmen den Anforderungen der Nachbarschaft und nicht zuletzt auch den Möglichkeiten des Betriebes gerecht werden.

Obwohl mit der Einführung des Begriffes «Stand der Technik» in gewissen Fällen eine Vereinheitlichung erreicht werden konnte, muss doch die kantonale Behörde häufig nach eigenem, pflichtgemäßem Ermessen stets neu prüfen, ob die auferlegten (und dem Stand der Technik entsprechenden) Massnahmen tatsächlich auch den örtlichen und betrieblichen Verhältnissen angemessen sind. Dieser Ermessensspielraum erschwert natürlich eine gesamt-schweizerisch einheitliche Auslegung von Art. 6, eine Tatsache, die von den Behörden wie von den betroffenen Betrieben zu Recht als grosser Mangel empfunden wird.

### Das neue Umweltschutzgesetz

Im folgenden sei aufgezeigt, welche Änderungen in dieser Hinsicht in zukünftigen Vorschriften und insbesondere mit dem kommenden Umweltschutzgesetz (USG) zu erwarten sind.

Mit dem USG erfüllt der Bund den an ihn gerichteten, durch Art. 24 septies der Bundesverfassung festgelegten Auftrag, Vorschriften zum Schutze des Menschen und seiner natürlichen Umwelt gegen schädliche oder lästige Einwirkungen zu erlassen. Nachdem 1978 im Rahmen des Vernehmlassungsverfahrens die Kantone und interessierten Kreise ihre Stellungnahmen zum Vorentwurf des USG abgegeben haben, konnte in der Wintersession 1979 den Eidgenössischen Räten der bereinigte Entwurf zur weiteren Bearbeitung unterbreitet werden.

Der Entwurf des USG behandelt die Gebiete Luftreinhaltung, Lärmbekämpfung, Umweltchemikalien und Abfälle. Die wesentlichen Punkte des Umweltschutzgesetzes lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Im Sinne des Vorsorgeprinzips sollen Einwirkungen, die schädlich oder lästig werden könnten, begrenzt werden, soweit dies wirtschaftlich tragbar, sowie technisch und betrieblich möglich ist. Sind Einwirkungen schädlich, müssen sie auf jeden Fall verhindert werden. Die Kosten für die entsprechenden Massnahmen sind grundsätzlich vom Verursacher zu tragen.

2. Luftverunreinigungen (und Lärm) werden durch den Betrieb von Anlagen wie zum Beispiel von Industriebetrieben, Ölfeuerungen, Motorfahrzeugen etc. verursacht. Die Emissionen dieser Anlagen müssen deshalb soweit als möglich begrenzt werden. Das Gesetz sieht vor, dass die Behörden von Bund und Kantonen die Emissionen von Anlagen aufgrund einheitlicher Kriterien vorsorglich begrenzen. Auf diese Weise lässt sich weitgehend verhindern, dass die von Anlagen ausgehenden Umwelteinwirkungen je die Grenze der Schädlichkeit erreichen.

3. Um die Umweltschutzmassnahmen der Behörden wirksam zu koordinieren, verpflichtet das Gesetz den Bundesrat, in der Form von Immissionsgrenzwerten die höchstzulässige Belastung von Menschen, Tieren, Pflanzen, Lebensgemeinschaften, Gewässern und Boden festzulegen.

4. Die Vorschriften zur Bekämpfung von Luftverunreinigungen und Lärm gelten nicht nur für die Errichtung neuer Anlagen. Sie dienen auch als Grundlagen für die Sanierung bestehender Anlagen. Die Sanierung darf aber für die betroffenen Betriebe nicht zu unzumutbaren Belastungen führen, sie muss verhältnismässig sein. Das Gesetz bestimmt deshalb, unter welchen Voraussetzungen Anlagen eventuell von der Sanierungspflicht zu befreien sind.

Im folgenden seien nur diejenigen Teilbereiche und Aspekte des Gesetzes behandelt, welche in bezug auf die Lack- und Farbenindustrie von besonderem Interesse sind.

### Emissionsbegrenzungsvorschriften in der Lack- und Farbenindustrie

Wie erwähnt, kommt zukünftig den Emissionsbegrenzungsvorschriften *die* zentrale Rolle in der Luftreinhaltung zu. Mit anderen Worten sind gegen Luftverunreinigungen in erster Linie Massnahmen an der Quelle zu treffen.

Als wesentliche Quellen der Luftverunreinigung sind im vorliegenden Fall zu nennen:

bei der *Herstellung* von Lacken und Farben:

- Lösungsmittel- und Staubemissionen ganz allgemein;
- Spezielle Prozessabgase wie z.B. der Harz- und Lackverkochung;
- Rauchgase der Abfallverbrennung.

im *Anwendungsbereich* der Lacke und Farben:

- Emissionen der Trocken- und Einbrennöfen;
- Farbnebel und Lösungsmittellemissionen;
- Verdunstung von Lösungsmitteln bei der Anwendung von Farben und Lacken allgemein.

Wie werden nun diese Begrenzungsvorschriften für die Farben- und Lackindustrie aussehen?

Es darf vorweggenommen werden, dass für diese Branche sicher keine erheblichen Umwälzungen zu erwarten sind. Vielmehr sollen diejenigen Umweltschutzmass-

nahmen, welche in fortschrittlichen Betrieben bereits heute vorgekehrt werden, zum allgemeinen Standard werden. Als Massstab für die Beurteilung der wirtschaftlichen Tragbarkeit dieser Massnahmen wird dabei ein gut geführter mittlerer Betrieb zu dienen haben.

#### **Stoffbezogene Emissionsbegrenzungsvorschriften**

Bei der Lack- und Farbindustrie im Vordergrund stehen werden – mindestens vorerst – die stoffbezogenen Emissionsbegrenzungsvorschriften. Gemeint sind damit höchstzulässige Emissions-Konzentrationen von Stäuben und Dämpfen, ausgedrückt in  $\text{mg}/\text{m}^3$ , für bestimmte Stoffe bzw. Stoffklassen. Entsprechende Vorschriften für die Schweiz werden voraussichtlich in Anlehnung an die in der Bundesrepublik gültigen Emissionsbegrenzungen der TA-Luft und der VDI-Richtlinie 2280 (Auswurfbegrenzung organischer Verbindungen – insbesondere Lösemittel) erlassen. Noch nicht abschliessend fest stehen die Massenströme in  $\text{kg}/\text{h}$ , ab welchen diese Emissionsbegrenzungsvorschriften zur Anwendung gelangen sollen.

Diese Grenze wird so festzulegen sein, dass zwar alle mengenmässig ins Gewicht fallenden Emissionsquellen, nicht aber die zahlreichen kleinen Quellen erfasst werden, bei welchen die geforderten Konzentrationswerte nur mit unverhältnismässigem Aufwand eingehalten werden könnten.

#### **Anlagebezogene Begrenzungsvorschriften**

Für bestimmte Anlagearten werden die stoffbezogenen Emissionsgrenzwerte nicht befriedigen können. Hier werden anlagebezogene Begrenzungsvorschriften erforderlich sein. So wird voraussichtlich für grosse Trocken- und Einbrennanlagen eine Vorschrift erforderlich sein, in welcher die höchstzulässige Konzentration an Kohlenwasserstoffen, ausgedrückt in organischem Kohlenstoff, z. B. auf  $20 \text{ mg}/\text{m}^3$  begrenzt wird (Messung mit der FID-Methode). Damit diese Anforderung eingehalten werden kann, wird nach heutiger Erfahrung in der Regel eine thermische oder katalytische Nachverbrennung der Abgase erforderlich sind.

#### **Geruchsprobleme**

Probleme ergeben sich nicht nur bei den grossen, sondern auch bei den praktisch überall anzutreffenden kleinen und mittleren Trocken- und Einbrennöfen. Obwohl die Emissionen dieser Anlagen in der Regel mengenmässig unbedeutend sind, können je nach Standort trotzdem erhebliche Geruchsbelästigungen auftreten. Solche Geruchsprobleme lassen sich bei Kleinanlagen auch zukünftig kaum mit aufwendigen Abgasreinigungsverfahren, sondern eher durch den vermehrten Einsatz geruchsarmer Produkte oder Lackierverfahren lösen.

In den vergangenen Jahren hat sich denn auch die Lack- und Farbenindustrie vermehrt um die Entwicklung und Herstellung geruchsarmer Produkte bemüht. Leider sind die heute üblicherweise verwendeten Emis-

sionsverfahren wenig dazu geeignet, diese Geruchsverminderung auch messtechnisch zu erfassen. So lässt sich z. B. die Abgaskonzentration eines Einbrennofens am besten mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (FID) bestimmen. Wird nun ein geruchsintensiver Lack durch ein geruchsärmeres Produkt ersetzt, so muss daraus nicht notwendigerweise auch eine Verminderung des Gesamtkohlenstoffgehaltes im Abgas resultieren. Der Erfolg der Massnahme lässt sich also mit dem herkömmlichen FID-Messverfahren (oder ähnlichen Methoden) unter Umständen nicht messtechnisch belegen.

#### **Emissionsbegrenzungen für Gerüche**

Nach welchen Kriterien hat nun die Vollzugsbehörde eine solche geruchsmässige Verbesserung der Emissions- und somit auch der Immissionsverhältnisse zu beurteilen?

Wünschbar sind möglichst objektive Beurteilungskriterien für den von Natur aus subjektiven Geruch. Im Vordergrund stehen soll dabei wiederum ein emissionsbezogenes Kriterium, also eine Emissionsbegrenzungsvorschrift. In der Schweiz ist bis heute eine solche Betrachtungsweise weitgehend unbekannt. Keineswegs mehr aussergewöhnlich ist sie hingegen in den USA. So kennen dort einzelne Bundesstaaten eigentliche Emissionsbegrenzungen für Gerüche. Vorgeschrieben wird in der Regel, um das Wievielfache der Geruchsschwellenwert einer Abgasmischung an der Kaminmündung überschritten werden darf (z. B. um höchstens das Zwanzigfache). Mit dieser Vorschrift soll sichergestellt werden, dass bei der unter normalen Verhältnissen üblichen Verdünnung der Abgase in der Atmosphäre die Gerüche nicht mehr, oder jedenfalls nur noch in Ausnahmefällen wahrgenommen werden können. Gemessen wird der Geruchsschwellenwert mit standardisierten Messverfahren, wobei ein Testkollektiv von Personen festzustellen hat, bei welcher Konzentration die Abgase in der Testapparatur nicht mehr feststellbar bzw. gerade noch wahrnehmbar sind.

Es darf angenommen werden, dass mit der Festlegung solcher Grenzwerte besonders geruchsintensive Produkte mehr und mehr aus dem Handel verdrängt und durch neue, mit dem Prädikat «geruchsarm» versehene Lacke und Farben ersetzt würden. Natürlich müssten derartige Emissionsbegrenzungsvorschriften für Gerüche vorerst nicht auf Verordnungsstufe, sondern in Form von Richtlinien oder Empfehlungen zur Anwendung gelangen. Trotzdem dürften sie sowohl den Vollzugsbehörden wie auch dem Lack- und Farbenchemiker als wesentliche Entscheidungshilfe dienen.

#### **Kamine und Abluftkanäle**

Besonders bei geringen Emissionsmengen vermag in vielen Fällen bereits eine vernünftige Kaminführung das Immissionsproblem zu entschärfen. Entsprechende Richtlinien über die Mindesthöhe von Kaminen sind

zurzeit in Ausarbeitung. Obwohl gerade bei den kleinen Kaminen und Abluftkanälen, die über Dach gehen, kaum je umfassende Normen möglich sein werden, kann eine solche Richtlinie doch wenigstens gewisse Mindestanforderungen enthalten und den einzuschlagenden Lösungsweg vorzeigen.

#### **Abfallverbrennung**

Ein lufthygienisch nicht zu vernachlässigendes Problem stellt auch die Beseitigung der betriebsinternen Abfälle dar. In der Lack- und Farbenindustrie handelt es sich nicht selten um sog. Sonderabfälle, welche nur in eigens dafür eingerichteten Anlagen verbrannt werden können. Auch betriebseigene Abfallverbrennungsanlagen werden zukünftig den Bestimmungen über die Auswurfbegrenzung von Abfallverbrennungsanlagen zu entsprechen haben. Im Falle der Sondermüllverbrennung wird ein Verbrennungsofen mit nachgeschaltetem Nachverbrennungsraum und wirksamer Rauchgasreinigung unumgänglich werden. Das Bundesamt für Umweltschutz befasst sich zurzeit mit der Frage, wieweit die deutschen Bestimmungen der TA-Luft in leicht geänderter Form auch in der Schweiz für die Abfallverbrennung übernommen werden können.

#### **Farbspritzen**

Farbspritzanlagen haben in den vergangenen Jahren einen technischen Stand erreicht, welcher auch den lufthygienischen Anforderungen durchaus zu genügen vermag. Selbst in kleinen Werkstätten sind – vorwiegend aus Gründen des Arbeitnehmerschutzes – bereits durchwegs moderne Farbspritzwände, -kapellen und -kabinen anzutreffen. Das Problem der Lösungsmittel-emissionen lässt sich voraussichtlich über die bereits erwähnten stoffbezogenen Emissionsbegrenzungsvorschriften regeln.

#### **Nicht örtlich lokalisierbare Lösungsmittelquellen**

Ein noch offenes Kapitel stellen die Lösungsmittel-Emissionen dar, welche generell durch Anwendung von lösungsmittelhaltigen Produkten in die freie Atmosphäre entweichen. Bis heute bestehen in dieser Hinsicht noch keine konkreten Vorstellungen oder Absichten. Immerhin sei erwähnt, dass gewisse amerikanische Bundesstaaten den Gehalt an flüchtigen organischen Substanzen in Farben und Lacken aus lufthygienischen Erwägungen begrenzt haben (z.B. auf 250 g flüchtige org. Stoffe pro kg Farbe). Diese Vorschrift wurde dort aus der Erfahrung heraus erlassen, dass viele organische Lösungsmittel zu photochemischen Reaktionen neigen (Stichwort: smog).

#### **Sanierung bestehender Anlagen**

Wie zum Gesetzesentwurf einleitend erwähnt wurde, werden die Vorschriften zur Bekämpfung von Luftverunreinigungen nicht nur für die Errichtung neuer

Anlagen, sondern auch für bestehende Anlagen zur Anwendung gelangen. Selbstverständlich ist dabei der Grundsatz der Verhältnismässigkeit zu beachten.

In der Praxis werden dabei Emissionsbegrenzungsvorschriften stets auch Angaben über die Anpassung bestehender Anlagen enthalten. Massgebend für die Anpassung bestehender Anlagen ist einerseits die Dauer, während der die Anlagen voraussichtlich noch betrieben werden sollen, und andererseits das Ausmass der von ihnen verursachten Umweltbelastung.

Folgende Stufen von Anpassungsfristen sind vorgesehen:

- Kurzfristige Sanierungen werden nötig sein, wenn eine Anlage dem Grundsatz der bestmöglichen Umweltschutztechnik in krasser Weise nicht genügt, wenn die Immissionsgrenzwerte überschritten werden oder wenn die Immissionen von der betroffenen Bevölkerung als besonders störend und lästig empfunden werden;
- Mittelfristig ist zu sanieren, wenn Vorschriften über die Emissionsbegrenzung zwar verletzt, die Immissionsgrenzwerte jedoch nicht überschritten sind, bzw. keine Immissionsprobleme bestehen;
- Langfristige Sanierungen sind erforderlich, wenn Vorschriften über Emissionsbegrenzungen zwar nicht ganz, aber zumindest annähernd erfüllt sind.

#### **Ausblick**

Mit dem kommenden Umweltschutzgesetz soll ein wirksames Werkzeug geschaffen werden, mit welchem die heutigen und auch zukünftigen Umweltprobleme besser angegangen werden können. Im Vordergrund wird das Bemühen stehen, Umweltschutzmassnahmen, welche in fortschrittlichen Betrieben schon heute teilweise vorgekehrt werden, zum allgemeinen Standard werden zu lassen. Als wesentlicher Grundsatz soll dabei das Vorsorgeprinzip zur Anwendung gelangen, wonach schädliche und lästige Einwirkungen, auch wenn dies von der Umweltbelastung her noch nicht unbedingt erforderlich wäre, soweit zu begrenzen, als dies technisch und betrieblich möglich sowie wirtschaftlich tragbar ist.

#### *Zusammenfassung*

In der Schweiz werden lufthygienische Probleme in der Lack- und Farbenindustrie heute in der Regel gestützt auf Artikel 6 des Eidgenössischen Arbeitsgesetzes, dem Umgebungsschutzartikel dieses Gesetzes, behandelt. Mit dem zukünftigen Umweltschutzgesetz sollen im Sinne des Vorsorgeprinzips grundsätzlich alle schädlichen und lästigen Einwirkungen soweit begrenzt werden, als dies technisch und betrieblich möglich sowie wirtschaftlich tragbar ist. Schädliche Einwirkungen sind auf jeden Fall zu verhindern. Für die Lack- und Farbenindustrie werden insbesondere allgemeine Auswurfbegrenzungen für organische Stoffe zur Anwendung gelangen. Für bestimmte Anlagearten werden jedoch auch besondere anlagebezogene Bestimmungen erlassen werden. Denkbar sind auch Begrenzungsvorschriften für bestimmte Geruchsemissionen.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Telefon-Nummer des Sekretariats

Ab 19. März 1980 wird die bisherige Telefon-Nummer des Sekretariats SchV (01 32 90 69) durch folgende *neue Nummer* ersetzt:

01 251 90 69

Wir bitten um Kenntnisnahme.

## Chronik

### Die Redaktion in eigener Sache

Während der schweren Krankheit von Redaktor Dr. *Max Lüthi* und nach dessen Tod am 25. August 1979 war Dr. *Hans P. Stauffer* als Mitglied des Vorstandes des Schweizerischen Chemiker-Verbandes bereitwillig eingesprungen, um die Redaktion des Teiles «Praxis, Technik» zu betreuen. Nachdem nun der Vorstand und der BAG Brunner Verlag, Zürich, Dr. Stauffer definitiv als Nachfolger von Dr. M. Lüthi in der Redaktion der CHIMIA verpflichtet konnten, möchten wir unseren Lesern und Autoren den neuen Redaktor vorstellen.



Dr. *Hans P. Stauffer*,  
CHIMIA-Redaktor  
des Ressorts: Praxis, Technik

Dr. Stauffer (48) ist seit 1971 Dozent an der Abteilung Chemie der HTL Ingenieurschule Burgdorf, Kt. Bern, für instrumentelle und statistische Methoden in der analytischen Chemie, sowie für Chemie der Naturstoffe.

Hans P. Stauffer beendete seine Schulzeit in der Sekundarschule Interlaken. Es folgte eine Lehrzeit als Drogist und anschliessend der Eintritt in das damalige «Technikum» in Burgdorf. 1954 erwarb Stauffer daselbst das Chemie-Ingenieur-Diplom. Es folgten 6 1/2 Jahre Berufstätigkeit bei verschiedenen Firmen, darunter 4 Jahre beim Schweiz. Serum- und Impfinstitut als Leiter des analytischen Laboratoriums. Nach bestandener Maturitätsprüfung begann Stauffer 1960 das Chemie-studium an der Universität Bern. Er beendete es 1966 als Dr. phil. nat. mit einer proteinchemischen Dissertation. 1967 und 1968 verbrachte Dr. Stauffer als research-associate am Laboratorium für Biophysik der University of Pittsburgh, USA. Zurück in der Schweiz wurde Dr. Stauffer Chef der Forschungslaboratorien der Vereinigten Tabakfabriken in Neuenburg (Konzernlaboratorien der Philip Morris Europa). Als solchem oblag ihm

vor allem Leitung und Koordination von Arbeiten auf dem Gebiet «Rauchen und Gesundheit». Nach 2 1/2 Jahren in dieser Tätigkeit wurde Dr. Stauffer an die Ingenieurschule Burgdorf verpflichtet.

Dr. Stauffer ist verheiratet und Vater zweier Kinder. Er ist Hauptmann in der Schweizer Armee.

*Hs. Nitschmann*

### Hermann Mohler 80jährig



Prof. Dr. *Hermann Mohler*

Am 3. März konnte Prof. *Hermann Mohler*, Zürich, seinen 80. Geburtstag feiern – aktiv, begeisterungsfähig und kämpferisch wie eh und je. Vor 10 Jahren brachte CHIMIA (Bd. 24 [1970] 81) zu seinem 70. Geburtstag eine Glückwunschartikel mit kurzem Curriculum Vitae, in welcher auch auf die besonderen Verdienste hingewiesen wurde, die der Jubilar sich um den Schweizerischen Chemiker-Verband in den Nachkriegsjahren erworben hat. Von 1946 bis 1953 präsierte er den Verband. Besonders wichtig ist, dass er 1947 der Initiator für die Gründung der CHIMIA war, die die Schweizerische Chemiker-Zeitung ablöste. Bis 1953 betreute Mohler auch selber als Redaktor das neue Verbandsorgan, dem er von Anfang an den Charakter einer in Chemikerkreisen allgemein beachteten Fachzeitschrift zu geben wusste. Was hier kurz erwähnt ist, kann in Max Lüthi's Artikel «50 Jahre Schweizer Chemiker-Verband» (CHIMIA 24 [1970] 28/-289) ausführlicher nachgelesen werden.

Die letzten 10 Jahre von Prof. Mohler waren – wie nicht anders zu erwarten – erfüllt von Aktivität: Bis 1975 weiter Berater bei Knorr sowie Mitarbeiter beim Codex Alimentarius; bis heute noch Berater bei den Nordostschweizerischen Kraftwerken für Fragen der Wasser-Selbstreinigung, ferner Mitherausgeber der Buchreihe «Grundlagen der chemischen Technik» (Verlag Sauerländer).

Nebst zahlreichen Artikeln hat der Jubilar im «Ruhestand» zwei Bücher geschrieben: «Sinn und Unsinn unserer Ernährung» (1972) und «Die Cholesterin-Neurose» (1978). Die letzteren zeigen, dass das fachliche Interesse des ehemaligen Lebensmittelchemikers heute vor allem Fragen der Ernährungsphysiologie gilt und dass er vor Grenzüberschreitungen auch heute nicht zurückschreckt.

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, der übrigens seit Prof. Mohlers Präsidium noch nicht vollständig ausgewechselt ist, sowie die Redaktion der von ihm gegründeten CHIMIA entbieten dem Jubilar zum Beginn seines neunten Dezenniums die besten Glückwünsche.

*Hs. Nitschmann*

### Ehrungen – Ernennungen

*Universität Bern.* Dr. *Heinz Loosli* wurde zum Privatdozenten für experimentelle Physik befördert.

*Universität Zürich.* Prof. Dr. *Bernd Gutte* wurde zum Extraordinarius für Biochemie an der Medizinischen und Philosophischen Fakultät II auf den 1. Mai 1980 gewählt.

Dr. *Eric Kubli* erhielt die *venia legendi* für das Gebiet der Zoologie, insbesondere biochemische Genetik, an der Philosophischen Fakultät II.

Prof. *Heinrich Zollinger* von der ETH Zürich ist zum Mitglied der Königlichen Schwedischen Akademie der Ingenieurwissenschaften ernannt worden.

*Georg-Friedrich-Götze-Preis.*

Der Preis wurde am 15. Dezember 1979 von der Medizinischen Fakultät der Universität Zürich an die beiden Zürcher Insulin-Forscher Dr. *E. H. Rinderknecht* und PD Dr. *I. L. Zapf* vergeben.

*Preis Ausschreibung*

### Gabor Szasz-Preis für klinische Enzymologie 1981

Die Deutsche Gesellschaft für Klinische Chemie verleiht anlässlich ihrer Jahrestagung 1981 erstmalig den *Gabor Szasz-Preis*. Dieser Preis ist mit 10000.– DM dotiert und wird für neue methodische oder praxisbezogene theoretische Fortschritte auf dem Gebiet der

**Klinischen Enzymologie**

von der Deutschen Gesellschaft für Klinische Chemie e.V. gestiftet. Für die Bewerbung um den Preis für 1981 können Arbeiten, die in der Zeit vom 1.1.1979 bis 31.12.1980 publiziert oder zur Publikation angenommen sein müssen, über eine entsprechende Thematik bis spätestens 15.11.80 in dreifacher Ausfertigung (bei mehreren Autoren bitte Bewerber angeben) eingereicht werden an:

*Prof. Dr. G. Gundlach, Sekretär für den Gabor Szasz-Preis für klinische Enzymologie, Zentrum für Biochemie der Justus Liebig-Universität, Friedrichstrasse 24, D-6300 Giessen*

## Veranstaltungen

### Inland

*Société Vaudoise des Sciences Naturelles.* 16. April 1980: Prof. Dr. *L. Dulog* (Direktor des Instituts für Technische Chemie, Universität Stuttgart), Adsorption of polymers on pigment surfaces and its contribution to dispersion stabilisation. (Um 17.30 Uhr in Ecole de Chimie de l'Université de Lausanne, Place du Château 3, Lausanne.)

### PRO AQUA – PRO VITA 80 mit reichhaltigem Fachtagungsprogramm

Im Rahmen der vom 17. bis 21. Juni 1980 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfindenden PRO AQUA – PRO VITA 80, 8. Internationale Fachmesse für Umweltschutz, werden wiederum verschiedene Fachtagungen durchgeführt.

Die Fachtagung I befasst sich mit Luft- und Lärm-Problemen, wobei am Mittwoch, 18. Juni, und Donnerstag, 19. Juni 1980, insbesondere das kommende Umweltschutzgesetz der Schweiz und seine Konsequenzen für Industrie, Gewerbe, Verkehr, Bauwirtschaft und Behörden aller Stufen auf dem Gebiete der Lärm-bekämpfung und der Luftreinhaltung zur Diskussion steht. Am Freitag, 20. Juni, wird diese unter dem Patronat der Schweizerischen Liga gegen den Lärm (SLGL), der Schweizerischen Vereinigung für Gesundheitstechnik (SVG) und der Schweizerischen Vereinigung für Gewässerschutz und Lufthygiene (VGL) stehende Fachtagung mit einer Exkursion abgeschlossen.

Die übrigen Fachtagungen behandeln die Themen:

- Abwasser: Moderner Gewässerschutz
- Die Auswirkungen alpiner Speicherseen auf die Umwelt
- Wasser: Desinfektion der Trinkwasser

Nähere Auskünfte erteilt:

*Sekretariat PRO AQUA – PRO VITA, c/o Schweizer Mustermesse, Postfach, CH-4021 Basel/Schweiz, Telefon: 061/26 20 20, Telex: 62685 fairs ch.*

### Sonderschauen an der SWISSPACK 80

Auf ein lebhaftes Interesse stösst die SWISSPACK 80, 5. Internationale Verpackungsmesse, die vom 17. bis 20. Juni 1980 in Basel stattfinden wird. Bereits haben sich 264 Aussteller aus 9 Ländern mit einer Netto-Standfläche von 12000 m<sup>2</sup> definitiv angemeldet. Insbesondere im Sektor Verpackungsmaschinen zeichnet sich ein starker Zuwachs gegenüber der Veranstaltung von 1977 ab.

Die SWISSPACK 80 stellt aber nicht nur Ausstellungsfläche zur Verfügung. Mit zugkräftigen Sonderschauthemen will sie sowohl das Gespräch unter Fachleuten anregen als auch den Kontakt mit den aktiven Anwender- und Verbraucherkreisen fördern.

Ein Problem von höchster Aktualität behandelt die Sonderschau «*Europäische Artikelnumerierung (EAN)*». In leicht verständlicher Art wird der gesamte Themenkomplex «*Strichkodierung*» dargestellt. Es geht dabei vor allem darum, die Vorteile der elektronischen Kassenanlagen in den Verkaufsstellen für alle Stufen – vom Hersteller über Verteiler und Ladengeschäfte bis hin zum Konsumenten – sichtbar zu machen. Eine ganze Reihe verschiedener Geräte werden in Aktion sein, um die Zusammenhänge möglichst gegenständlich zu veranschaulichen. Überdies stehen Fachleute Red und Antwort.

«*Die Waren- und Pflegekennzeichnung am Beispiel Textilien*» ist das Thema einer zweiten, sehr konsumentenfreundlichen Sonderschau. Sie vermittelt nicht Zukunftsperspektiven, sondern den gegenwärtigen Stand in einer Branche, die in dieser Hinsicht für andere Branchen wegweisend ist.

Mit einer aufschlussreichen Tonbildschau wird in einer weiteren thematischen Schau über das Thema «*Ladenverpackungen verbessern den Warenweg*» informiert. Nebst der Präsentation bewährter Ladenverpackungen erwartet den interessierten Besucher eine Menge zukunftsgerichteter Vorschläge.

Verschiedene Fachtagungen ergänzen das Informationsangebot der SWISSPACK 80. Die *Schweiz. Artikelcode-Vereinigung (SACV)* wird am 18. Juni 1980 ihre Generalversammlung und eine Tagung zum Thema der europäischen Artikelnumerierung durchführen. Im weiteren plant auch die *Vereinigung Schweiz. Verpackungsinstitut (SVI)* im Rahmen der Fachmesse eine Tagung zu veranstalten.

Die SWISSPACK 80 wird also nicht nur ein wichtiger Treffpunkt von Angebot und Nachfrage, sondern auch ein bedeutendes Informationsforum der Verpackungsindustrie sein.

*SWISSPACK 80, Postfach, CH-4021 Basel*

### Ausland

2nd Joint Conference

### Conserving our Resources – The Contribution of Chemical Technology

27–30 May 1980

Hamburg

Chemical Technology being the technology of the conversion of materials should, in an increasing way, not only be responsible for the raw materials of the chemical industry, but also help solve the problematic raw materials situation of other industrial branches. The Conference deals with fertilizers, hydrocarbons, metals and water. Eminent speakers from Great Britain, Sweden and the Federal Republic of Germany will present and discuss solutions for the problems connected with the above subjects. It is not intended to place emphasis on energy problems.

Due to the importance of hydrocarbons a *Poster Papers Session* will be arranged. The *Registration of Poster Papers* should be addressed to *Dechema* by 15 February 1980.

The Conference language will be English.

The Conference will be arranged jointly by the Society of Chemical Industry, London, Ingenjörsvetenskapsakademien (IVA), Stockholm, and by DECHEMA, Frankfurt. DECHEMA is also responsible for the organization. The Conference has been registered as the 237th Event of the European Federation of Chemical Engineering.

For the programme and further information please contact: DECHEMA – Joint Conference, P. O. B. 9701 46, D-6000 Frankfurt 97, Phone (0611) 7564-241, Telex: 412490 dchema d, Cables: Dechema Frankfurtmain.

### 10th Annual Symposium on the Analytical Chemistry of Pollutants

May 28–30, 1980

Dortmund, FRG

The Dortmund Symposium marks the 10th anniversary of a successful series of symposia. The first two symposia in 1971 and 1972 were held in Halifax, Nova Scotia, Canada under the sponsorship of the Chemical Institute of Canada and the Trace Analysis Centre of Dalhousie University. The third symposium took place in Athens, Georgia, in 1973 when the U.S. Environmental Protection Agency, the University of Georgia and the American Chemical Society became sponsors. The continuous generous support of EPA for the symposium series has contributed significantly to the success of this endeavour.

With Basel, Switzerland as the site for the 1974 symposium participation and sponsorship by the European scientific community promoted a truly international communication and spirit. To continue this international exchange of ideas and experiences the series was and still is continued on an alternating basis in Europe and the United States.

With the 10th symposium to be held in Dortmund, F.R.G., on May 28–30, 1980, once again scientists from many countries will be presenting plenary lectures, research papers and posters on inorganic and organic trace analysis of pollutants in various matrices. One day will be devoted to the problem of mutagenicity to create a forum of exchange of ideas and information between toxicologists, biologists, and analytical chemists. Representatives from Government, Industry and University also give an orientation and voice their opinion about the planned toxic substances control act of the Federal Republic of Germany. Another day is set aside to treat the topic "Analytical Chemistry and Air Chemistry". The rest of the time is divided between papers dealing with water pollution, investigation of biological material and application of new techniques.

It is planned to publish proceedings after the symposium. An exhibition of instruments and literature is being organized.

Registration

should be submitted to the congress office 10th Annual Symposium on the Analytical Chemistry of Pollutants (Dr. J. Wendenburg), Gesellschaft Deutscher Chemiker, P. O. Box 900440, D-6000 Frankfurt 90, by March 31, 1980 at the latest.

### Symposium über Psychopharmaka und Suchtstoffe

25. und 26. April 1980

Mosbach/BRD

Die seit dem Dezember 1978 bestehende Gesellschaft für toxi-kologische und forensische Chemie führt eine Veranstaltung zum obenstehenden Thema durch.

Weitere Informationen erteilt:

Dr. J. Bäuml, Gerichtschemiker, Postfach 282, 4012 Basel

## Buchbesprechungen

### Practical Mass Spectrometry

A Contemporary Introduction. By *Brian S. Middleditch*. 1979. XV + 387 pages. Plenum Press New York and London. Price bound \$ 29.50.

Wie im Vorwort erklärt ist, soll das Werk dem Studenten und dem Uneingeweihten in relativ knapper Form zeigen, was heute die Massenspektrometrie zu leisten im Stande ist. Bewusst wird auf eine eingehende, mathematische Darstellung der theoretischen Grundlagen verzichtet. Der Aufbau des Buches macht sehr deutlich, dass hier unter Massenspektrometrie hauptsächlich die kombinierte Gaschromatographie-Massenspektrometrie verstanden wird: ca. 20 Seiten Prinzipien der MS, 30 Seiten Instrumentation (als Beispiel 2 GC-MS-Systeme und 1 hochauflösendes MS), 70 Seiten GC-MS, 20 Seiten SIM (Selective Ion Monitoring), 60 Seiten Datenverarbeitung und Beschreibung einiger allgemein zugänglicher Spektrensammlungen (Mass Spectral Search System, MS Data Centre), 140 Seiten Anwendungen (Umweltchemie 20 Seiten, Pharmazeutische Chemie 50 Seiten, Petrochemie 40 Seiten, Kosmochemie 30 Seiten).

Damit wird das vorliegende Werk zum aktuellen Spiegelbild der Massenspektrometrie in der organischen Analytik. Zu jedem Kapitel sind die wichtigsten Übersichtsartikel und einschlägigen Standardwerke zitiert. Ebenso sind für die Selbstkontrolle «exercices» mit Lösungen angeführt. Das Autorenkollektiv ist dem Titel des Buches gerecht geworden, wenn auch nicht die ganze Palette der Massenspektrometrie abgehandelt ist. Ein Lehrbuch, das den Studenten zweifellos motivieren kann. Dem organischen Analytiker bietet es einen leichten Zugang zur Anwendung der computerisierten GC-MS.

*U. P. Schlunegger*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie 8. Auflage. Index Formula, Volume 11: In – Ns. 1979. XV + 299 pages. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 689,-.

*H. Güdel*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage U-Uran, Ergänzungsband A 1: Uranlagerstätten. Redakteur: *Franz J. Dahlkamp*. 1979. 74 Figs., 11 Tab. XVIII + 280 Seiten. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 654,-.

Der vorliegende Ergänzungsband «Uran» A 1 ist den *Uranlagerstätten* gewidmet, und damit von ganz besonderer Aktualität. Er wird zweifellos weit über anorganisch-chemische Institute hinaus Interesse und Verbreitung finden. Wirtschaftliche Uranlagerstätten werden hinsichtlich ihrer Geologie, Mineralisation und Vererzung ausführlich beschrieben. Daneben werden auch wirtschaftliche Aspekte des Abbaus sowie Gehalte und Reserven in die Diskussion einbezogen. Den Kern des Bandes bildet das umfangreiche dritte Kapitel, in dem, geordnet nach Kontinenten, die bekannten Lagerstätten diskutiert werden. Anhand geographischer Tafeln werden Verteilung sowie geotektonisch-geochronologische Eigenschaften von Uranlagerstätten illustriert. Auffallend ist dabei die weisse Zone, welche sich in der Europa-Karte über alle COMECON-Länder erstreckt. Offenbar wegen ungenügender Information wurden Lagerstätten aus dieser Ländergruppe nicht in den Band aufgenommen. Sonst scheint dem geologisch-mineralogischen Laien die Darstellung ausführlich und umfassend. Die Literatur ist bis 1979 ausgewertet. Es ist schwer verständlich warum der Band in deutscher Sprache verfasst wurde, zumal es sich bei der Originalliteratur vorwiegend um englische Artikel handelt und auch der Kreis potentieller Leser zur Hauptsache im englischen Sprachbereich zu finden ist.

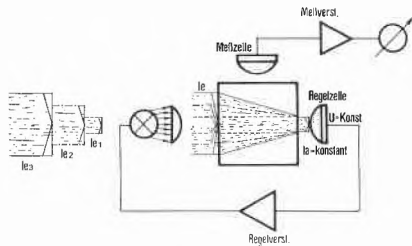
*H. Güdel*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Ein neuartiger Trübungsmesser für Labor und Betrieb

Ein neuartiger Trübungsmesser mit Vollkompensation aller Störfaktoren ist kürzlich auf den Markt gebracht worden. Das System ist verblüffend einfach. Es beruht auf folgendem Prinzip: Von einer Lampenlampe wird gebündeltes Licht durch die zu messende Flüssigkeit geschickt. Auf der gegenüberliegenden Seite empfängt eine Photozelle das dort eintreffende Licht und übermittelt die erzeugte Spannung einem Regelverstärker. Dieser regelt den Lampenstrom so, dass das durchgehende Licht immer konstant bleibt, gleichgültig welche Farbe oder Dichte die zu messende Flüssigkeit besitzt. Mit einer Messzelle wird gleichzeitig der Streulichteanteil gemessen und das Ergebnis in FTU oder anderen Eichwerten angegeben. Die Anzeige erfolgt digital und kann in 0,1 FTU direkt abgelesen werden. Die folgende Skizze veranschaulicht den Regelkreis dieses neuen Gerätes:



Die Anwendung dieses Prinzips ermöglicht auf einfachste Weise die *vollständige Kompensation* der Eigenfarbe oder der Dichte der zu messenden Flüssigkeit. Auch die Alterung der Lampe oder die Spektralempfindlichkeit der Photozelle wird automatisch kompensiert. Die Kompensation geht bei dieser neuen Methode nicht auf Kosten der Genauigkeit. Mit den modernen elektronischen Bauteilen lassen sich nämlich Regelgenauigkeiten von wenigen Pro-

mille erzielen. Das neue Prinzip kann auf die Verwendung teurer Blenden, Strahlumkehrvorrichtungen oder komplizierter Linsensysteme verzichten. Daher ist das neue Gerät auch relativ preisgünstig. Die Anwendung der Methode ist einfach und problemlos: Küvette füllen, in das Gerät einschieben und Trübungswert ablesen. Der Einsatz erfolgt vor allem bei Abwässern in Chemie- und Färbereibetrieben, in Getränkebetrieben für Bier, Wein, Fruchtsäfte und Spirituosen, in Pharmabetrieben für Pharmazeutika und Körperpflegemittel oder in Raffinerie- und Fermentationsbetrieben, zur Filterüberwachung und zur Betriebs- und Qualitätskontrolle.

Leserdienst 26

### Neues rechnendes UV-Sichtbar-Spektralphotometer

Ein neues rechnendes UV-Sichtbar-Spektralphotometer, Modell DU-8, das die Leistungsfähigkeit eines Mikrocomputers mit einer erhöhten photometrischen Empfindlichkeit kombiniert, wurde von Beckman vorgestellt. Der im DU-8 eingebaute Mikrocomputer kann auch die schwierigsten Messaufgaben im Industrielabor innerhalb weniger Minuten problemlos verarbeiten.

Das DU-8 kann bis zu neun komplette Anwendungsprogramme zum späteren Abruf automatisch abspeichern.

Der Drucker druckt eine Reihe von Fragen aus, die der Benutzer über die Tastatur beantwortet. Die Antworten werden dann neben den Fragen ausgedruckt, wobei die Inbetriebnahmebedingungen automatisch protokolliert werden. Später listet der Drucker diese Analysenparameter aus dem DU-8-Speicher auf. Das DU-8 liefert auch die Digitalanzeige der Extinktion, Transmission, Konzentration, Wellenlänge und Betriebsart.

Der eingebaute Mikrocomputer ermöglicht es dem Anwender, die abgespeicherten Pro-

gramme zehnmal so schnell wie üblich durchzuführen.

Durch den Einsatz des jeweiligen Computers für jede spezifische Messaufgabe entfällt die komplizierte Programmierung und die Datenverarbeitung beschränkt sich auf die Bedienung einiger Drucktasten.

Ein «Diagnostik»-Compuset kontrolliert den Elektronikteil des DU-8.

Das DU-8 bietet ein zehnmal besseres Signal/Rausch-Verhältnis als bei vergleichbaren, handelsüblichen UV-Sichtbar-Spektralphotometern. Daraus resultieren extrem hohe Messempfindlichkeit und verbesserte Linearität, die präzise und genaue Messungen bei hohen S/R-Verhältnissen lassen sich auch die geringsten Extinktionsänderungen problemlos ermitteln.

Für weitere Informationen:

Leserdienst 27

### Die erste DC-Kammer für Zirkulare- und Antizirkulare-Dünnschicht-Chromatographie – Scilab Magnet Round Chamber M\*

vereinigt mehrere Geräte in einem und ermöglicht mit den Scilab-Flächendosierern mehrere Entwicklungstechniken: Zirkulare- sowie gleichzeitige Zirkulare- und Antizirkulare-Entwicklung auf derselben DC-Platte.

Das einzigartige Magnet-Haft-System und die Scilab-Flächendosierer ermöglichen eine reproduzierbare und präzise Fließmitteldosierung und erübrigen Verwendung von Pumpen, Spritzen, Döchten usw.

Das Fließmittel kommt nur mit der DC-Schicht und dem Scilab-Flächendosierer aus Glas in Kontakt.

Entwicklungszeit für Zirkulare- oder Antizirkulare-Entwicklung beträgt, je nach Fließmittel, ca. 1 bis 5 min (Platte 10 × 10 cm) und wird, bei restlosem Fließmittel-



verbrauch (nur ca. 0.4 ml), durch die Fließmittelmenge bestimmt.

Es gibt keine Probleme mit der Sättigung, da Scilab-MRC ist eine Sandwich-Kammer mit 0.5, 1.0 und 2.0 mm wählbarem Abstand.

Sorptionsgradient mit zwei oder mehreren Fließmitteln ist auch bei gleichzeitiger Zirkular- und Antizirkular-Entwicklung möglich.

Alle Funktionen der Scilab-MRC sind von der Elektrizität unabhängig.

In Scilab-Magnet Round Chamber sind integriert:

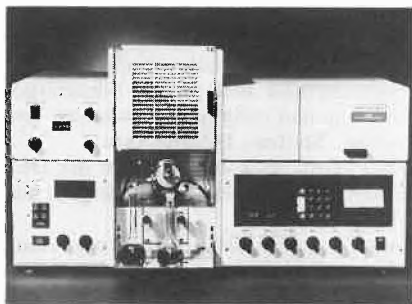
- Auftragegerät für präzise, punktförmige Probenauftragung mit Scilab-Fix Universal-Kapillarhalter
- drehbarer Rund-Auftragetisch für 5 x 5 und 10 x 10 cm Platten, mit Einrastmechanismus für 19-Probenauftragungen
- Magnet-Auflagevorrichtung für Scilab-Flächendosierer und Magnet-Haftsystem
- variable Sandwich-Kammer.

Leserdienst 28

### Modell 380, ein neues Zweistrahl-Atom-Absorptions-Spektrophotometer

Perkin-Elmer führte zurACHEMA '79 das Atom-Absorptions-Spektrophotometer Modell 380 ein – das neueste, preisgünstigste Zweistrahl-Gerät, das je von der Firma angeboten wurde.

Das Modell 380 ersetzt die erfolgreichen Modelle 373 und 372. Das Gerät bietet ausgezeichnete Leistung, Genauigkeit und Präzision. Es hat die gleiche Optik wie das im Preis höhere Modell 560 und ist ebenfalls mit einem Doppelgitter-Monochromator ausgerüstet.



Die Merkmale der Mikrocomputer-Elektronik sind:

Eine vierstellige Leuchtzifferanzeige, eingebaute Skalendehnung bis zu 50 x, automatischer Nullabgleich sowie automatische Konzentrations Eichung mit 1 oder 2 Standards mit automatischer Eichkurvenanpassung.

Die Messwerte können kontinuierlich abgelesen werden mit variablen Integrationszeiten von 0,5 bis 20 s; oder es können integrierte Messwerte gespeichert werden, bis sie mit der «READ»-Taste wieder abgerufen werden. Bei zeitabhängigen, peakförmigen Signalen kann wahlweise die

Peakhöhe gespeichert oder über die Fläche integriert werden.

Separate Bedienungselemente erlauben dem Benutzer, Messergebnisse in derselben Betriebsart aufzuzeichnen, wie sie in der Digitalanzeige dargestellt sind, oder es kann kontinuierlich in Extinktion registriert werden. Zusätzlich zur Integrations-Betriebsart stehen drei verschiedene Zeitkonstanten zur Verfügung, um auf dem Schreiber kontinuierlich zu registrieren.

Andere Merkmale sind die automatische Verstärkungsregelung und die automatische Untergrundkompensation im Zweistrahlbetrieb mit intensitätsgeregelter Deuteriumlampe.

Das Modell 380 ist wahlweise mit einer mikroprozessor-gesteuerten Gasregelung erhältlich. Diese bietet wahlweise eine digitale Anzeige der Strömung für Brenngas und Oxidans, Vorwahl der gewünschten Flamme auf Tastendruck, Überwachung von Gasdruck, Brennerkopf, Ablaufsicherung und des Strömungsverhältnisses der Gase.

Mit Hilfe eines ebenfalls wahlweise anschließbaren Bildschirm-Computers lassen sich die Standardbedingungen für 68 Elemente abrufen.

Weiterhin stehen fünf verschiedene Eichmöglichkeiten zur Verfügung, die allen analytischen Möglichkeiten Rechnung tragen – wie der unterschiedlichen Krümmung von Eichkurven, dem Einsatz der Additionsmethode oder der Eingabe von Korrekturfaktoren für verschiedene Einwaagen.

Schliesslich wird noch ein vollständiges Analysen-Protokoll mit Probenbezeichnung, Statistik, Datum, Uhrzeit etc. ausgedruckt.

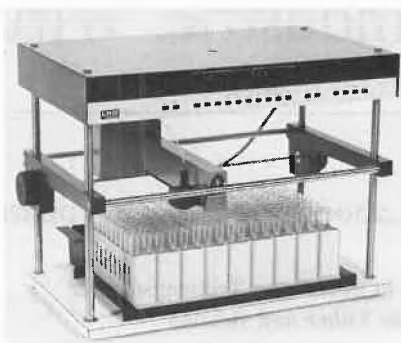
Das Modell 280 ist die Einstrahlversion des Modells 380. Das preisgünstigste Modell ist schon ab SFr. 17 500.-, inkl. Brennergasregelung, erhältlich.

Leserdienst 29

### LKB 2111 MultiRac Fraktionensammler

In den letzten Jahren schritt die Entwicklung der Fraktionensammler soweit voran, dass jetzt Geräte auf dem Markt sind, die sich durch hervorragende Arbeitsweise auf ausgewählten Gebieten auszeichnen. Manche eignen sich gut für das Sammeln grosser Volumina, andere wiederum für einen grossen Bereich von Aufnahmegefässen, und wieder andere erlauben die Verwendung organischer Lösungsmittel. Aber noch nie gab es einen einzigen Sammler, der sich besonders gut für alle drei Gebiete eignet. Jetzt gibt es diesen Sammler. Der neue LKB MultiRac! Mit dem MultiRac können Sie jedes beliebige Volumen aller Arten von Flüssigkeiten in jedem beliebigen Aufnahmebehälter sammeln. Zudem bietet der MultiRac noch folgende Vorteile:

- Mit Hilfe der Wartefunktion kann das Ausschlussvolumen der Säule in einen Trog abgeleitet werden. Die Wartezeit



kann zwischen 1-99 Minuten eingestellt werden.

- Die Peaks werden mit grösserer Auflösung gesammelt. Ein Niveaufühler zeigt an, ob ein Peak- oder Nicht-Peak-Eluat an den Fraktionsensammler abgegeben wird. Die durch den Niveaufühler gesteuerte Ausschlussfunktion gestattet Ihnen, für Nicht-Peak-Eluate grosse Fraktionsgrössen und für Peak-Eluate kleinere Fraktionsgrössen auszuwählen. Sie können damit das gesamte Eluat in einer minimalen Anzahl von Reagenzglasern sammeln und trotzdem hohe Auflösung beim Peaksammeln erreichen.
- Nur Peaks werden gesammelt. Als Alternative zum Sammeln in zwei verschiedene Fraktionsvolumina, wie oben beschrieben, kann das Nicht-Peak-Eluat über ein Schaltventil in einen Ablauftroge abgeleitet werden.

Weitere Einzelheiten über diesen Fraktionsensammler erhalten Sie mit:

Leserdienst 30

### Schnelle Datenregistrierung auf Magnetband

Für besonders hohe Aufnahmegeschwindigkeiten bieten Penny & Giles das Kassettenterminal Modell 2700 mit Datenraten bis zu 19,2 KBaud an (Ausführung S).

Über die Parallelschnittstelle (Ausführung P) können im Stossbetrieb bis 5000 Zeichen pro Sekunde übertragen werden. Zur Erreichung einer hohen Datensicherheit werden die Daten über unabhängige Schreib-



verstärker auf zwei Spuren gleichzeitig im ECMA-46 Format aufgezeichnet. Das Gerät ist codetransparent und hat automatische Formatierung. Die Aufnahmebereitschaft wird automatisch beim Einsetzen der Kassette erstellt. Das Speichervolumen beträgt 400 KBytes pro Kassette (DC 300A oder TC 2000 Data Cartridge).

Leserdienst 39

### Universal-Kapillarhalter für Dünnschicht-Chromatographie und Elektrophorese – Scilab-Fix

ist der erste Kapillarhalter mit reproduzierbarer Fixierung und Abwurf von Mikrokapillaren. Für sämtliche Dosierprobleme im Mikroliterbereich in der Chromatographie, Elektrophorese, Chemie, Medizin usw.

Wesentliche technische Vorteile:

- ein Handgriff genügt und die Kapillare wird im Scilab-Fix fixiert oder abgeworfen
- unabhängig vom Auftragedruck wird die Kapillare stets auch in der Länge reproduzierbar fixiert
- das Füllen und Leeren der Kapillare ist immer gut zu beobachten
- dank der Abwurfvorrichtung besteht keine Gefahr der Kontamination (z.B. bei radioaktiven, verseuchten und giftigen Proben) oder Verschmutzung von Fingern
- verwendbar für sämtliche Kapillaren im Bereich von 0,2 bis 100  $\mu\text{l}$  mit einer Mindestlänge 10 mm

– Scilab-Fix ist geeignet für manuelle Dosierung als auch für Auftragegeräte (z.B. wird auch beim Scilab-Applycutter und Scilab-Magnet Round Chamber benutzt).

Leserdienst 40

### Automatische Datenverarbeitung in der Gelpermeationschromatographie

Mit einem Programm, das zur Verarbeitung von Rohmesswerten in der Gelpermeationschromatographie (GPC) entwickelt wurde, können Informationen über das Molekulargewicht und weitere wesentliche Merkmale von Polymeren gewonnen werden. Das Programm wird in einem sechs Seiten umfassenden Applikationsbericht von Hewlett-Packard besprochen.

Dieses vielseitige Programm, das für die Labordatensysteme HP 3351 B, HP-3352 D und HP-3353 A entwickelt wurde, dient zur schnellen Eichung und zur Berechnung der Anzahl und des mittleren Molekulargewichts von Polymerproben. Mehrfache Eichpunkte, lineare Regression oder stückweise lineare Eichkurven, Berechnungen mit horizontalen oder trapezförmigen Basislinien und Korrekturfaktoren sind nur einige der wichtigsten Eigenschaften des Programms.

Dieser Applikationsbericht kann bezogen werden mit:

Leserdienst 41

### Sanaclean AG verlegte ihr Geschäftsdomizil nach Zug

Die Sanaclean AG – Generalvertreter der «neodisher»-Spezial-Reinigungsprodukte

für Laboratorien und Krankenhäuser – hat aus transporttechnischen Gründen per 3. 12. 1979 ihr Domizil von Unterägeri nach Zug verlegt. Ihr stehen im neuen Gewerbehau Kollermühle ca. 150 m<sup>2</sup> Lager- und Bürofläche zur Verfügung, so dass die in über 500 schweizerischen Labors verwendeten «neodisher»-Spezial-Reinigungs- und Desinfektionsmittel schnell und rationell an die Kunden geliefert werden können. Das junge Unternehmen ist damit sehr leistungsfähig geworden und hat sich in den Bereichen Laborglas-, OP-Instrumenten-, Tierkäfig- und allgemeine Reinigung und Desinfektion schon längst einen guten Namen als Spezialisten gemacht.



Sanaclean AG, Zug, mit neuem, leistungsfähigem «neodisher»-Auslieferungslager

Die neue Post-Adresse lautet: Sanaclean AG, Zug, Postfach, 6312 Steinhausen ZG, Tel. 042 214489, Domizil: Frachthof Kollermühle, Zug.

Leserdienst 42

## Berichte, Informationen

### Pro Aqua – Pro Vita 80 mit einer Fachtagung zum Thema «Abwasser»

Auch dieses Jahr ergänzen verschiedene Fachtagungen die Internationale Fachmesse für Umweltschutz, PRO AQUA – PRO VITA 80, die vom 17. bis 21. Juni 1980 bereits zum achten Mal in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfindet.

Die Fachtagung II «Abwasser», die unter dem Patronat des Verbandes Schweizerischer Abwasserfachleute (VSA) steht, befasst sich mit Fragen des modernen Gewässerschutzes. Nach einer Exkursion am Dienstag, 17. Juni zu verschiedenen Kläranlagen im Raume Basel werden an den drei darauffolgenden Tagen die nachstehenden Themen eingehend erörtert:

*Mittwoch, 18. Juni:*

Exportmöglichkeiten für Abwasser – Know-How (Möglichkeiten, Grenzen, Erfahrungen)

*Donnerstag, 19. Juni:*

Geruchs- und Korrosionsprobleme auf Kläranlagen

Neue Techniken der weitergehenden Abwasserreinigung und deren Finanzierung

*Freitag, 20. Juni:*

Messen – Steuern – Regeln in der Abwassertechnik  
Gewässerüberwachung

Die übrigen drei Fachtagungen widmen sich «Luft- und Lärmproblemen», den «Auswirkungen alpiner Speicherseen auf die Umwelt» sowie der «Desinfektion von Trinkwasser». Darüberhinaus findet der 16. Internationale Kongress für Heilbäder-Technik statt.

Nähere Auskünfte erteilt das Sekretariat Pro Aqua – Pro Vita, c/o Schweizer Mustermesse, Postfach, CH-4021 Basel/Schweiz, Telefon 061 262020, Telex 62 685 fairs ch.

Leserdienst 43

### Nachdiplomstudium in Siedlungswasserbau und Gewässerschutz

Der Schweizerische Schulrat hat beschlossen, an der ETH Zürich ab Wintersemester 1980/81 und bis auf weiteres ein Nachdiplomstudium in Siedlungswasserbau und Gewässerschutz einzuführen. Dieses Nachdiplomstudium wird der Abteilung für Bauingenieurwesen (Abteilung II) zuge-

ordnet. Ein entsprechender Studienplan ist ebenfalls erlassen worden. Zu diesem Nachdiplomstudium können Bau- oder Kulturingenieure oder Naturwissenschaftler zugelassen werden, die sich über einen Hochschulabschluss oder einen gleichwertigen Bildungsstand ausweisen. Die Teilnehmerzahl ist auf 15 pro Jahreskurs beschränkt. Sofern sich mehr Interessenten melden, sind nach Beschluss des Schulrates berufliche Motivierung und Absichten, praktische Erfahrung sowie Durchmischung hinsichtlich der vertretenen Grundausbildung bei den Kursteilnehmern als Auswahlkriterien anzuwenden. Der Beschluss regelt im weiteren die Durchführung der Leistungskontrolle sowie die Höhe der Semesterpauschale.

Eine detaillierte Broschüre kann bei folgenden Adressen verlangt werden:

– Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie, c/o EAWAG, Überlandstrasse 133, 8600 Dübendorf, Telefon 01 823 55 11

– Institut für Hydromechanik und Wasserwirtschaft, ETH-Hönggerberg, 8093 Zürich, Telefon 01 57 57 70, 57 59 80, intern 3067.

Leserdienst 44

## Chemie-Wirtschaft

### BASF investiert in diesem Jahr 1,85 Milliarden DM

Die BASF wird 1980 weltweit 1,85 Milliarden DM für ihre Investitionen ausgeben, nach 1,75 Milliarden DM 1979. Das Investitionsvolumen liegt damit auch in diesem Jahr wieder deutlich über den Abschreibungen.

Von der vorgesehenen Investitionssumme entfallen 825 Millionen DM (45%) auf die BASF Aktiengesellschaft. Insgesamt hat das Inland wie im Vorjahr einen Anteil von 70%. Auf die europäischen Beteiligungen entfallen 11% der Investitionssumme (Vorjahr 13%). Der Anteil der aussereuropäischen Länder am Investitionsvolumen beträgt 19%.

Das grösste am Standort Ludwigshafen im Bau befindliche Investitionsvorhaben ist der Steamcracker II, der bis Ende 1980 fertiggestellt sein wird. Der Bau einer neuen Ammoniakanlage mit einer Kapazität von 370000 Jahrestonnen Stickstoff wird 1980 beginnen. Insgesamt sind dafür 220 Millionen DM\* vorgesehen. Ein weiteres Grossprojekt, eine neue 150000-Jahrestonnen-Ethylenoxidanlage, wird Anfang 1980 in Betrieb gehen und eine alte Anlage ablösen.

Am Standort Ludwigshafen oder in der Erdölraffinerie Mannheim ist der Bau einer Aromatenanlage mit einer Kapazität von 270000 Jahrestonnen Benzol geplant. Diese Anlage wird etwa 140 Millionen DM kosten.

Der Neubau des Bio-Technikums in Ludwigshafen, mit dem die BASF ihr Engagement in der biochemischen Forschung verstärkt, erfordert Aufwendungen von 53 Millionen DM. Ebenfalls 53 Millionen DM kostet das Labor für Gewerbehygiene und Toxikologie, mit dessen Bau bereits begonnen wurde.

Über 40 Millionen DM wird die BASF in den kommenden Jahren in energiesparende Massnahmen investieren, um ihren Energieverbrauch so niedrig wie möglich zu halten.

Zur Sicherung der Rohstoffversorgung sind bei der Wintershall für den Ausbau fündiger Erdöl- und Erdgasfelder Aufwendungen in Höhe von etwa 130 Millionen DM geplant. Bei der Gewerkschaft Auguste Victoria werden rund 50 Millionen DM in den Ausbau einer Schachanlage investiert. Im europäischen Ausland sind Belgien und Spanien die Investitionsschwerpunkte. Bei der BASF Antwerpen N.V. sind verschiedene Anlagen für chemische Grund- und Vorprodukte in Abwicklung. Dazu zählen

\* Diese und alle im folgenden genannten Investitionssummen beziehen sich auf das jeweilige Gesamtprojekt und nicht auf die Kosten im Jahr 1980.

Anlagen für Salpetersäure, für Anilin und für Ethylamine. Der Bau der Kläranlage an diesem Standort erfordert Investitionen von ca. 20 Millionen DM.

In Spanien werden Teile der Oxoalkoholanlage der BASF Española ersetzt, die danach kostengünstiger und rationeller produziert. Die Glasurit S.A. baut eine neue Lackfabrik in Guadalajara. Der Schwerpunkt der Investitionen im aussereuropäischen Raum liegt in den USA. Die grösste Investition ist hier die neue MDI\*\*-Anlage der BASF Wyandotte in Geismar, Louisiana, die über 100 Millionen DM kosten wird. Hinzu kommen Investitionen in den Ausbau der TDI\*\*- und der Ethylenproduktion am gleichen Standort. In Jamesburg, New Jersey, wird die Styropor-Erzeugung in Teilschritten auf 100000 Jato ausgebaut. Am Standort South Kearney,

\*\* MDI (Diphenylmethandiisocyanat) und TDI (Toluylendiisocyanat), sie sind Vorprodukte für die Polyurethanherstellung.

New Jersey, entsteht eine Neuanlage für Weichmacher. Erhebliche Mittel sind auch für Kapazitätserweiterungen und Neuanlagen im Audio-/Videobereich in den USA vorgesehen.

Bei der Badischen Corporation wird mit einem Aufwand von rund 35 Millionen DM ein Teil der Faserproduktion auf Spinnstrecktexturierung umgestellt. Ferner sind in Freeport, Texas, Produktionsanlagen für Neopentylglykol und für Acrylsäure/Acrylester im Bau bzw. in einem fortgeschrittenen Planungsstadium.

In Brasilien wird eine Farbstoffanlage in Guaratinguetá in Betrieb genommen und mit dem Bau einer Anlage zur Herstellung von Hydrosulfit begonnen. Ausserdem wird eine Neuanlage zur Herstellung von Magnetbandcassetten errichtet. Die Investitionen für diese drei Anlagen belaufen sich auf 120 Millionen DM. Im Produktionskomplex Camacari, im Nordosten Brasiliens, wird Ende 1980 eine Anlage zur Herstellung von Aminen mit einer Investitionssumme von 60 Millionen DM fertiggestellt.

### Die wichtigsten europäischen Kunststoffproduzenten

Berücksichtigt man nur die im Kunststoffsektor erzielten Umsätze der 26 grössten europäischen kunststoffherstellenden Unternehmungen, so erreichten diese 1978 28,3 Mrd. Fr.

Von den in der Untersuchung eingeschlossenen Firmen erreichten 1978 9 Unternehmen Umsätze im Kunststoffsektor, die 1 Mrd. Fr. überstiegen. Die Liste wird angeführt von drei deutschen Chemiefirmen (Bayer, BASF und Hoechst), die zusammen etwas weniger als zwei Fünftel der Um-

satzleistung erbrachten. Nur eine Schweizer Unternehmung, nämlich Ciba-Geigy, befand sich im Kreis der Umsatzmilliardäre mit einem Kunststoff-Umsatzanteil (inkl. Pigmente und Additive), der sich 1978 für die ganze Gruppe auf 1,64 Mrd. Fr. belief (Konzernumsatz 1978 total: 8,39 Mrd. Fr.). Die zweite in der 26er Liste einbezogene Schweizer Unternehmung ist die Firma Lonza, die konzernweit 1978 217 Mio. Fr. mit Kunststoffen umsetzte (Konzernumsatz 1978 total: 905,9 Mio. Fr.). IC

Firma	Land	Umsatz 1978 (nur Kunststoffe) in Mio. Fr., gerundet
Bayer	BRD	4027
BASF	BRD	3064
Hoechst	BRD	2813
Solvay	B	2496
ICI	GB	2074
Shell	GB-NL	2071
Montedison	I	2062
Ciba-Geigy	CH	1636*
DSM (Dutch Staatsmijnen)	NL	1150
C. W. Hüls	BRD	969
Rhône-Poulenc	F	856
Ato Chimie	F	650
Pechiney Ugine Kuhlmann	F	623
Lonza	CH	217

\* Geschäftszweig Kunststoffe, Pigmente und Additive  
Quelle: «Chimie actualités», September 1979

# Forschung, Wissenschaft

## Fotochemie – Erinnerungsheft für Dr. Max Lüthi

*Es ist eher selten, dass die CHIMIA ein Heft herausbringt, das einer Persönlichkeit aus den Reihen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes gewidmet ist. Im Falle unseres am 25. August letzten Jahres verstorbenen Ehrenpräsidenten (CHIMIA 33, [1979] 359) schien der Redaktion jedoch dieser Anlass gegeben zu sein.*

*Dass diese nachträgliche Ehrung in der Zeitschrift des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in die Form eines Themenheftes gekleidet wird, hat zwei Gründe.*

*Zum einen war das Bestehen und der Ausbau der CHIMIA immer ein besonderes Anliegen von Dr. Lüthi. Er hatte sich nicht nur mit aller Energie dafür eingesetzt, dass der Zeitschrift die nötigen Mittel für einen ständigen Ausbau zur Verfügung standen, sondern sich auch als Mitredaktor, bis zu seinem Tode, aktiv an der Gestaltung des redaktionellen Teils beteiligt.*

*Des weitern ergibt sich das gemeinsame Thema der hier vorliegenden Arbeiten aus der besonderen Verbundenheit von Max Lüthi mit der Fotochemie. Nach einem beruflichen Beginn in der fotochemischen Industrie Belgiens war er aktiv beteiligt bei der Gründung der Typon Aktiengesellschaft für Photographische Industrie in Burgdorf, deren Verwaltungsrat er dann später jahrelang präsiert hat. Erinnert sei auch an die Tätigkeit des Verstorbenen als Präsident der John Eggert-Preis-Stiftung zur Auszeichnung von Forschern auf dem Gebiet der Bildwissenschaften.*

*Für das Zustandekommen dieses Heftes gilt der ganz besondere Dank der Schriftleitung dem ehemaligen Mitarbeiter von Max Lüthi, Herrn Dr. H. Zwicky, Direktor der Typon AG Burgdorf, der sich für die Auswahl und die Beschaffung der Beiträge zur Verfügung gestellt hat.*

## Die Grenzempfindlichkeit bildaufzeichnender Systeme

W. F. Berg\*

Eidg. Technische Hochschule, Zürich

### Abstract

The image-recording system par excellence for photography by means of a camera is to this day the silver-halide emulsion, in view of its sensitivity, its convenience in use, and its keeping properties. Its performance is, however, far below that of the ideal receiver which would record every individual quantum hit by a localized change in the optical properties of the receiver. The reasons for this situation and behind recent improvements are reviewed under the headings: The Elementary Photographic Process; The Detective Quantum Efficiency; Modern Manufacturing Methods.

The main reason for the relatively poor performance of photographic emulsions lies in the recording and coding of the image by means of a random distribution of go—no go receivers: the emulsion micro-crystals. Systems with regularly arranged light-sensitive cells such as the "charge-coupled devices" (CCD) offer the possibility of much better performance, if a method could be found of immediately transforming the charge image into a picture on, say, a paper base. Nothing of this sort is in sight. Meanwhile photographic films have continued being improved. No striking advances have been made in the sensitivity of the

individual micro-crystals in recent years, but by modern coating methods many layers of different emulsions can be applied to a base in one pass through a machine, and this enables the micro-crystals to be packed more closely. Thus light is absorbed more efficiently and spreads less widely in the film. In this way the performance of films as determined by their sensitivity for a given resolving power has more than doubled during the last 15 years, and the cost of photography has been reduced to one quarter in real terms.

Some improvement may be expected from better dye sensitization and more sophisticated methods of development, but on the whole the potential of conventional photographic methods appears to be exhausted.

### Verwendete Abkürzungen

CCD	charge-coupled devices
EK	Entwicklungskeim
ES	Entwicklungs-Sensibilisierung
GESI	Gelatine/Silber-Verhältnis
IQA	Informationelle Quantenausbeute
KZ-RT	Kurzzeit-Reziprozitätsfehler
I. B.	latentes Bild
LZ-RF	Langzeit-Reziprozitätsfehler
PS	Photolytische Sensibilisierung

\* Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. W.F. Berg, Hellstrasse 7, CH-8127 Forch.

RF	Reziprozitätsfehler
S/R	Signal/Rauschverhältnis
TS	Topologische Sensibilisierung
VK	Vorkeim
VKB	Vorkeim-Bild

Das bildaufzeichnende System par excellence ist noch immer basiert auf Silbersalzen, die in der Form einer photographischen «Emulsion» auf einen geeigneten Schichtträger aufgebracht, eine bislang einzigartige Kombination von Empfindlichkeit und Bequemlichkeit in der Benutzung und Aufbewahrung darstellt. Deswegen befasst sich der vorliegende Bericht in der Hauptsache mit der Emulsion und soll versuchen, die jetzigen Grenzen festzulegen und aufzuzeigen, wie sie möglicherweise erweitert werden können, und in welcher Richtung weitere Fortschritte erwartet werden können. Der Bericht ist zugleich eine für den Nichtfachmann bestimmte Zusammenfassung und eine Erweiterung eines früheren [1].

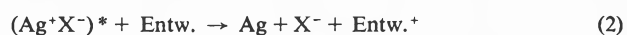
Wir gehen hierbei von der Voraussetzung aus, dass unser Bildempfänger lagerfähig sein muss und das Bild haltbar sein soll. Der Bildempfänger ist also eine zweidimensionale Schicht, die in der Bildebene einer Optik angebracht werden kann und die man sich in eine Anzahl von Zellen oder Elementen unterteilt vorstellen kann, von denen jedes (mehr oder weniger) unabhängig vom Nachbarn auf das einfallende Licht reagiert. Bei der Emulsion bestehen diese Elemente aus den individuellen Silberhalogenid (AgX)-Kriställchen – je nach Bedarf AgCl, AgBr oder Mischkristalle, die, jedenfalls bei hochempfindlichen Schichten, meistens einige Procente AgI enthalten. Die Kriställchen sind von der Grössenordnung  $1 \mu\text{m}^3$  und enthalten somit zwischen  $10^8$  bis  $10^9$  Ionenpaare  $\text{Ag}^+\text{X}^-$ .

Bei genügender Belichtung zersetzen sich die Silberhalogenide vollständig in atomares Silber und Halogen:



wobei der Prozess auch rückwärts ablaufen kann. Eine der frühen Erkenntnisse der Anwendung der Quantentheorie auf die Photochemie der Festkörper war, dass die Quantenausbeute dieser Photolyse eins betrug, sofern die Rückreaktion durch Abfangen des Halogens unterbunden wurde [2].

Mit sehr viel geringeren Belichtungen entsteht in den Kristallen ein Zustand, den wir als latentes – d. h. unsichtbares – Bild bezeichnen  $(\text{Ag}^+\text{X}^-)^*$ : in einer geeigneten Lösung eines Reduktionsmittels erhöht sich die Geschwindigkeit der Reaktion



verglichen mit derjenigen in unbelichteten Kristallen. Das latente Bild (l. B.) ist somit ein höchst effektiver Katalysator, der einen Verstärkungsfaktor von  $10^7$ – $10^8$  bedeutet und die heutige Photographie erst eigentlich möglich macht. Im entwickelten Bild entstehen die verschiedenen Graustufen durch die je nach Belich-

tung verschiedene Bevölkerungsdichte der Latentbildkristalle und somit der entwickelten Silberteilchen.

Unser Thema soll unter drei Aspekten behandelt werden:

I. Der Elementarprozess, m. a. W. die Quantenausbeute bei der Entstehung des l. Bs., und wie die Graustufen bei der Belichtung zustande kommen.

II. Die informationelle Quantenausbeute, die sich damit befasst, wie sich unsere Schicht mit einem idealen Bildempfänger vergleicht, der auf jedes einfallende Lichtquant mit einer lokalen optischen Veränderung reagiert.

III. Moderne Fabrikationsverfahren haben merkliche Verbesserungen gebracht, deren Auswirkungen jedoch wahrscheinlich weitgehend ausgeschöpft sind.

## I. Der Elementarprozess

### 1) Bildung einer neuen Phase

Für unser Thema sind die Einzelheiten der atomistischen Vorgänge während der Belichtung des AgX-Festkörpers nicht wesentlich. Wir können uns auf eine phänomenologische Behandlung der Frage beschränken: wieviele Quanten muss ein Emulsionskristall, ein «Korn», absorbieren, damit er als ein Bestandteil des l. Bs. fungieren kann? Die Antwort ist entscheidend für die Empfindlichkeit der photographischen Schicht. Hierzu ist das einfachste Denkmodell die – gut begründete – Annahme, dass der Zustand des l. Bs. durch die Entstehung eines winzigen Silberteilchens, des «Entwicklungskeims» (EK) bewirkt wird, der als Katalysator für die Entwicklung dient. Danach handelt es sich also um den Aufbau einer neuen festen Phase. Hierfür bestehen ganz bestimmte Gesetzmässigkeiten, selbst wenn uns für eine genaue rechnerische Behandlung die notwendigen Parameter fehlen, so dass der Überlegung ein gewisses spekulatives Element anhaftet. Die folgenden Gesichtspunkte beherrschen die Situation:

a) Im Anfangsstadium seines Aufbaus ist ein zu kleines Teilchen instabil: eine Rückreaktion (s. Gl. 1) wäre möglich und wird umso unwahrscheinlicher, je grösser das Teilchen.

b) Die Stabilität eines Teilchens ist an vorgegebenen «aktiven Stellen» höher als anderswo; dies gilt insbesondere für kleine Teilchen im Aufbaustadium.

c) Wenn die Atome der neuen Phase in genügender Konzentration auftreten, findet eine spontane Keimbildung statt; die aktiven Stellen verlieren ihre Wirksamkeit: sie sind für die Silberabscheidung nicht mehr nötig.

Beim Aufbau der EKe des l. Bs. tritt in der Regel eine gut erkennbare Vorstufe auf: der «Vorkeim» (VK). Auch das VKB ist ein l. B., nur ist eine andere Art der Behandlung (Nachbelichtung, noch zu besprechen) notwendig, um das VKB sichtbar zu machen. Direkte Entwicklung genügt hierfür nicht.

## 2) Herstellung einer Emulsion

Bei der Herstellung einer Emulsion unterscheiden wir zwei wesentliche Prozesse:

- Entstehen und Wachstum der AgX-Kristalle: die «physikalische Reifung» und
  - ihre chemische Sensibilisierung: die «Nachreifung».
- Technologisch sind diese beiden Prozesse weitgehend voneinander getrennt.

*Physikalische Reifung.* Es ist eine allgemeine Regel, dass mit der Grösse der Körner die Empfindlichkeit einer Emulsion steigt; gleichzeitig nimmt aber auch die Körnigkeit des Bildes zu und das Auflösungsvermögen für feine Details nimmt ab. Selbst wenn diese unerwünschten Effekte in Kauf genommen werden können, ist der Steigerung der Empfindlichkeit eine definitive Grenze gesetzt: mit zunehmender Korngrösse erreicht die Empfindlichkeit ein Maximum und sinkt dann wieder ab [3]. Man hatte ursprünglich vermutet, dass die Empfindlichkeit dem Volumen der Körner proportional sein würde, und für kleine Körner trifft dies zu. Das bedeutet, dass innerhalb dieses Bereichs die Anzahl der Quanten, die von einem Korn absorbiert werden müssen, um einen EK zu erzeugen, unabhängig von der Korngrösse ist. Warum dieses Verhalten bei zu grossen Körnern zusammenbricht, ist unklar. Man vermutet z. B., dass ein grosses Korn nicht mehr als lichtempfindliche Einheit fungieren kann, so dass jeweils mehrere EKe entstehen [4]. Schlimmer als dies ist jedoch das Auftreten «toter» Körner, wenn das Kornwachstum zu weit getrieben wird; man spricht von Überreifung und weiss bis heute nicht, worauf diese beruht. Es gibt über diese jedem Emulsionär bekannte Erscheinung keine wissenschaftliche Literatur.

*Die Chemische Reifung* besteht aus einer Wärmebehandlung der Emulsion in der Gegenwart von ppm-Mengen geeigneter Chemikalien: Schwefel- und Goldverbindungen und gelegentlich Reduktionsmittel. Dabei steigt die Lichtempfindlichkeit der empfindlichsten Körner um ca. den Faktor 10 und der Kontrast wird oft stark angehoben, was eine noch grössere Steigerung der Empfindlichkeit für die Mehrzahl der Körner bedeutet. Dieser Prozess ist sehr geduldig: im chemisch-technologischen Sinne bemerkenswert stabil. In weiten Grenzen lässt sich, unabhängig von der Konzentration der Reifmittel, der Temperatur, der pH- und pAg-Werte, durch Ausgleich der Behandlungszeit mit einer gegebenen Emulsion immer der gleiche Maximalwert der Empfindlichkeit erreichen, die dann bei weiterer Behandlung wieder absinkt. Dabei steigt dann der Schleier, d. h. die Anzahl der spontan, ohne Belichtung entwickelbaren Körner schnell an. In der Praxis führt man die Nachreifung auf einen Kompromiss zwischen Empfindlichkeit und Schleier durch.

Es gibt im Prinzip nur drei Möglichkeiten, diese Steigerung der Empfindlichkeit zu erklären [5].

- a) Die photolytische Sensibilisierung (PS) verhindert

die Rückreaktion im Sinne der Gleichung (1), läuft also auf eine Reaktion zwischen dem photolytisch freigesetzten Halogen und dem Sensibilisator hinaus, wobei der letztere sich im Prinzip im oder am Korn oder in seiner Umgebung befinden kann.

b) Die topologische Sensibilisierung (TS) bewirkt, dass sich die EKe dort bilden, wo der Entwickler sie erreichen kann. Das bedeutet in der Regel die Kornoberfläche. In einer nicht-nachgereiften Emulsion liegt das l. B. vorzugsweise im Inneren der Körner. Die TS-Nachreifung erzeugt aktive Stellen an der Oberfläche, so dass die EKe vorzugsweise dort entstehen und das Innenbild stark an Empfindlichkeit verliert: ein offensichtlicher Wettbewerb zwischen den verschiedenen möglichen Positionen des l. Bs. In letzter Zeit hat man gelernt, Emulsionen für vorzugsweise Erzeugung von Innenbild zu züchten. Die speziellen Möglichkeiten solcher Innenbild-Emulsionen sind noch nicht ausgeschöpft.

c) Die Entwicklungs-Sensibilisierung (ES) bewirkt, dass schon ein kleiner Silberkeim als EK fungieren kann, also zu einem effektiveren Katalysator wird. ES ist dadurch charakterisiert, dass sich die entsprechende Behandlung oft auch *nach* der Belichtung durchführen lässt. Im strikten Sinne des Wortes handelt es sich also gar nicht um eine Sensibilisierung, sondern um eine Nachbehandlung des l. B., wenn auch die dafür eingesetzten Chemikalien schon zum vornherein in die lichtempfindliche Schicht eingebaut sind.

Auf eine Art, die wir bislang nicht gut verstehen, und die wohl noch auf lange Zeit das Geheimnis des gewiegten Emulsionärs bleiben wird, hängt der Erfolg der chemischen Sensibilisierung von der Art der Emulsionsherstellung ab. Dabei spielt neben der eigentlichen Emulsionsformel auch die Reinheit der Ausgangsmaterialien eine ausschlaggebende Rolle, wobei diejenige des Wassers oft übersehen wird.

## 3) Der Reziprozitätsfehler (RF)

Unter Reziprozitätsfehler versteht man die Tatsache, dass eine Emulsion – jede Emulsion – für verschiedene Belichtungszeiten unterschiedliche Empfindlichkeit besitzt. Bei einer gewissen Belichtungszeit ist die Empfindlichkeit optimal und nimmt mit längeren und kürzeren Zeiten ab. Wir sprechen vom Langzeit- und Kurzzeitfehler: LZ-RF, und KZ-RF, wobei dies als eine phänomenologische Beschreibung zu verstehen ist. Die eigentlichen Ursachen, z. B. des LZ-RFs, können auch auf der KZ-Seite des Optimums wirksam sein, so dass, wenn es gelingt, den KZ-RF zu eliminieren, ein LZ-RF auch im Bereich kurzer Zeiten auftritt. Die nachfolgende Tabelle 1 fasst eine Reihe von Erfahrungen über den RF zusammen, wobei die Pfeile die Richtung der Veränderung angeben.

Wir können aus diesen Befunden die folgenden allgemeinen Schlüsse ziehen:

- a) Bei der Entstehung des l. Bs. müssen *mehrere Quan-*

ten vom Einzelkorn absorbiert werden, wobei der zeitliche Abstand zwischen ihrer Absorption wesentlich ist. Ein Ein-Quantenprozess kann keinen RF aufweisen. Diese nach *Bunsen* und *Roscoe* benannte Regel trifft auf viele photochemische Prozesse und auf dem Gebiet der Photographie auf «Belichtung» mit Röntgenstrahlen und mit gewissen ionisierten Atombruchstücken zu.

Tabelle 1: Verhalten des Reziprozitätsfehlers

Parameter	LZ-RF	KZ-RF	Bemerkung
T ↓	↑	↑	
Entwicklung ↑ Oberflächenbild	↑	↑	Unterdrückung des KZ-RF bewirkt anscheinend stärkeren LZ-RF
Innenbild	↑	↓	In der Regel kein KZ-RF
Nachreifung ↑ mit Schwefel	↓	↑	KZ-RF bei starker Nachreifung
Nachreifung mit Gold oder Schwefel + Gold	↓	↓	
LI Nachbelichtung (Latensifikation)	↑	↓	entspricht starker Entwicklung (der VKe)
KZ-Vorbelichtung	↓	-	
Nachreifung mit Reduktion (PS)			
Oberflächenbild	↓	-	} Wirkung des X-Akzeptors
Innenbild	↓	-	

b) Der RF kann auf verschiedene Weise *manipuliert* werden, um für gegebene Belichtungsbedingungen optimale Empfindlichkeit zu gewährleisten. In letzter Zeit hat die Behandlung photographischer Schichten mit  $H_2$  für LZ-Belichtung in der Astronomie [6] an Bedeutung gewonnen, ein Verfahren, das den LZ-RF völlig eliminieren kann. So behandelte Schichten verschleiern jedoch in wenigen Tagen.

c) LZ-RF gewährleistet jedoch die *Lagerfähigkeit* photographischer Schichten. Ohne LZ-RF würde eine Schicht in kurzer Zeit verschleiern, da thermische Ereignisse von Zeit zu Zeit das  $Ag^+X^-$  zu  $Ag + X$  lysieren. Die Instabilität der Produkte führt zur Rückreaktion im Sinne der Gleichung (1).

d) Die durchschnittliche *Grösse der EKe* hängt von der Belichtungszeit ab. Ähnlich wie beim Kristallwachstum sind die EKe klein, wenn sie schnell, und gross, wenn sie langsam entstehen.

Der LZ-RF beruht auf der Schwierigkeit, den Keim zu einer stabilen Grösse aufzubauen. Wenn erst einmal ein stabiler VK entstanden ist, wird weitere Belichtung voll ausgenutzt. So entstehen im Schnitt grosse Keime. Bei KZ-Belichtung entstehen zu viele und damit kleine Keime: viele VKe im Verhältnis zur Zahl der EKe. Dies erklärt den KZ-RF und eine Reihe von Phäno-

menen bei der Folge von Belichtungen mit verschiedenen Zeiten.

Von besonderer theoretischer und praktischer Wichtigkeit sind zwei Befunde:

Einmal kann durch eine gleichförmige Vorbelichtung bei kurzer Belichtungszeit eine Bevölkering von Körnern mit VKen erzeugt werden, für die dann der LZ-RF eliminiert ist. (Belichtungszeit nicht zu kurz, weil sonst ein desensibilisierendes Innenbild entstehen würde).

Dann kann das bei jeder Belichtung entstehende VK-Bild durch eine gleichförmige LZ-Nachbelichtung von niedriger Intensität zum entwickelbaren I. B. aufgebaut werden [7]. Der Gewinn ist geringer, wenn stark entwickelt wird (s. a. Sektion 5) [8].

#### 4) Farbstoff-Sensibilisierung

Für korrekte Tonwert-Wiedergabe sowie für hohe Gesamtempfindlichkeit ist die Möglichkeit ausschlaggebend, die Emulsionskristalle durch Zugabe geeigneter Farbstoffe spektral zu sensibilisieren. Natürlicherweise sind Emulsionen nur im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums empfindlich, können aber bis ca. 1200 nm sensibilisiert werden. Der genaue Mechanismus dieses anti-Stokes'schen Verhaltens ist noch immer unter Diskussion. Es bestehen zwei natürliche Grenzen:

a) Einmal ist eine Sensibilisierung für Wellenlängen über 1200 nm nicht möglich, weil thermische Erregung die Emulsionen schon bei Zimmertemperatur schnell verschleiern würde [9].

b) Dann ist die *Menge des Farbstoffs* in einer Emulsion dadurch *beschränkt*, dass, wenn die Kornoberfläche zu mehr als ca. 50% mit Farbstoff bedeckt ist, die Emulsion desensibilisiert wird. Die Menge des wirksamen Farbstoffs steuert natürlich die Absorption des Lichtes und damit die erreichbare Empfindlichkeit.

*Gilman* und seine Mitarbeiter [10] haben diese Desensibilisierung erklärt und damit einen Weg zur Erzielung höherer Empfindlichkeit gewiesen. Sie haben gezeigt, dass z. B. das photolytische Halogen mit dem Farbstoff unter Bildung von Radikalen reagiert, die die EKe stabil machen und so das I. B. (zer)stören. Dieses Phänomen kann vermieden werden, wenn die EKe nicht an, sondern unter der Oberfläche entstehen, die Emulsion also ein Innenbild erzeugt. Zur Entwicklung müsste dann allerdings ein Innenentwickler, d. h. ein Entwickler mit einem Lösungsmittel für AgX eingesetzt werden.

#### 5) Korn-Quantenempfindlichkeit $\eta$

Hierunter versteht man die Mindestanzahl der Quanten, die von einem Korn absorbiert werden müssen, um es in den I. B.-Zustand zu versetzen.

Man kann dieses Problem auf verschiedene Weise angehen.

a) *RF-Überlegungen*. Wie erwähnt, kann LZ-RF durch Erzeugung von VKen (Vorbelichtung) eliminiert wer-

den. Das bedeutet, dass zur Erzeugung eines VKs mindestens zwei Quanten notwendig sind [7]. Weiterhin wurde gezeigt, dass der RF bei sehr langen Belichtungen einen Grenzwert hat, der auf genau zwei Quanten zur Erzeugung eines VKs hinweist [11]. Eine vorbelichtete Emulsion weist jedoch noch immer KZ-RF auf, d.h. mindestens zwei weitere Quanten sind notwendig, um einen VK zu einem EK aufzubauen [7]. Allerdings wird behauptet [8], dass bei voller Entwicklung ein solcher Aufbau nicht möglich ist, dass also ein VK mit einem EK identisch sein kann. Die Literatur enthält hier widersprüchliche Angaben [12, 13]; eine gründliche Nachprüfung dieser wichtigen Frage wäre äusserst wünschenswert.

b) *Direkte Prüfung.* In einer klassischen Arbeit haben *Farnell* und *Chanter* [14] und *Marriage* [15] durch sorgfältige optische Untersuchungen sowie durch Auszählung der entwickelten Körner verschiedener Grösse in sechs Handemulsionen Werte von  $\eta$  bestimmt. Dabei wurde festgelegt, dass

a) die *Mindestzahl der Quanten* – für die damals untersuchten Emulsionen – *unabhängig* von der *Korngrösse* war und

b) ca. 30% der Körner chemisch optimal nachgereifter Emulsionen schon auf die Absorption von 3–4 Quanten mit der Bildung eines EKs *ansprechen*.

## II. Informationelle Quantenausbeute und Entwicklung

### 1) IQA

Hier betrachten wir die photographische Schicht als einen Empfänger für ein Bild, wobei wir die Anzahl der Quanten/cm<sup>2</sup> (Belichtung) bestimmen, die notwendig ist, um ein Bild vorgegebener Qualität zu erzeugen, verglichen mit einem «idealen Empfänger». Dieser würde auf jedes einfallende Quant mit einer optischen Änderung, wie z.B. der Dichte an der Einfallsstelle reagieren.

Selbst der ideale Empfänger braucht eine Belichtung, die von der gewünschten Bildqualität abhängt, da die genaue Stelle des Quanten-Einfalls zufallsgesteuert ist. Es ist als würde man mit Einschüssen ein Bild zu erzeugen versuchen: erst wenn die Anzahl der Treffer ausreicht, wird das Bild erkennbar. Man spricht vom Signal-zu-Rausch-Verhältnis ( $S/R$ ), das für einen idealen Empfänger leicht aus der Poisson-Statistik abzuleiten ist [16].

Der praktische Bildempfänger hat einen  $S/R$ -Wert, der weit unter demjenigen des idealen Empfängers liegt. *Jones* [14] hat als informationelle Quantenausbeute IQA den folgenden Ausdruck definiert und die dazugehörigen photographischen Kenngrössen abgeleitet

$$IQA = \frac{(S/R)_{\text{aus}}^2}{(S/R)_{\text{ein}}^2} = \log_{10} e \frac{\left(\frac{dD}{d \log H}\right)^2 \cdot h\nu}{H A \sigma^2}$$

wobei  $(S/R)_{\text{ein}}$  für den idealen Empfänger gilt.

$$\begin{aligned} h\nu &= \text{Energie eines Quants in erg} \\ H &= \text{Belichtung in erg/cm}^2 \end{aligned}$$

$D$  = optische Dichte der entwickelten Schicht

$\frac{dD}{d \log H}$  = Neigung (Gradation) der Schwärzungskurve  $D$  vs  $\log H$

$A\sigma^2$  = *Selwyn'sche* Körnigkeit, wobei  $\sigma$  die RMS-Abweichung vom mittleren Dichtewert darstellt, die mit einem Mikrodensitometer mit einer Abtast-Öffnung der Fläche  $A$  in cm<sup>2</sup> erhalten wird.

Der Begriff der IQA ist im Grunde ganz einfach:  $1/H$  entspricht der Empfindlichkeit, nämlich dem Kehrwert der Belichtung, die notwendig ist, so dass IQA das Verhältnis von Empfindlichkeit zur Körnigkeit bedeutet, das seit eh und je als Gütekriterium eines Films angesehen worden ist. Die Neigung der Schwärzungskurve ist ein anderes Kriterium für die Empfindlichkeit, mit der ein kleines Signal von seiner Umgebung unterschieden werden kann.

Die IQA photographischer Schichten ist äusserst gering, weniger als 1%. Zur Verbesserung dieser Situation möchte man die Gründe hierfür verstehen. Ein Versuch in dieser Richtung ist von *Bird* und Mitarbeitern [18] unternommen worden. Es wurde angenommen, dass eine Reihe voneinander unabhängiger Faktoren hierfür verantwortlich ist, so dass die Zahlenwerte als Multiplikatoren eingesetzt werden können (s. Tabelle 2).

Tabelle 2: DQE Verlustfaktoren für Polaroid Land 107 Film

Ursache	Faktor	Log Faktor
Lichtabsorption unvollständig	0,42	- 0,38
Photoelektrische Ausbeute	0,70	- 0,15
Rekombination	0,16	- 0,80
4 Atome Ag notwendig	0,636	- 0,18
Körner zufallsmässig verteilt	0,716	- 0,15
Korngrössenverteilung $\sigma \sim 0,25$ (plus Empfindlichkeitsverteilung?)	0,36	- 0,44
Produkt; Summe der Log Experimentell aus	0,77%	- 2,10
$DQE = (0,434)^2 \epsilon G^2/H \cdot A\sigma^2$ maximal	0,80%	- 2,10

Dieses Vorgehen ist natürlich anfechtbar und höchstens als eine grobe Abschätzung anzusehen, gibt aber doch wichtige Hinweise. So würde z.B. IQA verdoppelt werden können, wenn es gelänge, den Quantenbedarf der Körner von 4 auf 2 herabzusetzen. Tatsächlich hat *Ames* [19] dies experimentell bewiesen, indem er das latente (VK) Bild durch eine LZ-Nachbelichtung verstärkt hat.

Einer der wichtigsten Faktoren ist die Körnigkeit, die durch die zufallsmässige Verteilung der Körner in der photographischen Schicht zustande kommt. Im Sinne der Informationstheorie können wir diesen Aufbau als eine Art Kodierung auffassen.

Eine kürzlich veröffentlichte Studie von *Metz* et al [20] beleuchtet diese Situation. Mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung wurde eine Serie von Bildern hergestellt, die alle die gleiche Information enthielten, aber auf verschiedene Art kodiert waren.

Zu diesem Zweck denkt man sich das Bild in eine Anzahl von  $m$ -Zellen oder Bildelementen unterteilt, von denen jede  $n$  verschiedene Graustufen haben kann. Dann gilt

$$\text{Information} = m \text{ ld } n \quad (3)$$

wobei  $\text{ld}n$  die Anzahl der «bits» bedeutet. Die Testbilder, die auf ihre Qualität hin zu vergleichen waren, wurden auf drei Weisen kodiert:

- Grauwerte stochastisch, d.h. eine Art künstlicher Körnigkeit;
- Zellen mit 1 bit Grauwerten, d.h. entweder schwarz oder weiss;
- Entsprechend weniger Zellen mit 4 bit, d.h. 16 Grauwerten.

Es ergab sich keinerlei Zusammenhang zwischen Qualität und Information. Bei kleiner Gesamtzahl der Zellen im Bild war Kodierung (c) mit Abstand am besten; mit grösserer Zellenzahl kamen sich die verschiedenen Kodierungen näher.

Man konnte den offensichtlichen Schluss ziehen, dass ein zellenförmiger Bildempfänger wesentlich besser sein sollte als die photographische Schicht mit ihrer stochastischen Kodierung. Ein solcher Empfänger steht an in der Form der «charge-coupled devices» (CCD), ein festkörperphysikalisches System von Bildempfängern, die bei Belichtung elektrische Signale liefern. Diese Signale können sequentiell abgerufen und z. B. zur Steuerung eines Fernseh-Monitors benutzt werden.

Von solchen Systemen darf man, ähnlich wie bei einer Fernsehkamera, eine IQA von 10% und mehr erwarten. Wenn es also gelänge, einmal die Zahl der Bildelemente zu vergrössern – z. Zt. scheint die praktische Grenze bei der Fernsehnorm, ca.  $512 \times 512$  Bildelemente, zu liegen – und weiterhin die Signale auf einfache Weise in dauerhafter Form zu registrieren, dann könnte die IQA stark erhöht werden. Dies könnte entweder als bessere Bildqualität oder erhöhte Empfindlichkeit ausgenutzt werden.

## 2) Entwicklung

In der Praxis ist die Art der Entwicklung wesentlich zum Erreichen hoher Empfindlichkeit. Es ist wichtig, sich vor Augen zu halten, dass vom thermodynamischen Standpunkt aus alle Körner einer Emulsion reduzierbar sind. Der Unterschied zwischen Körnern ohne und mit EKe liegt in der Kinetik: die letzteren werden schneller reduziert.

Dies bedeutet, dass auch unbelichtete Körner während der gegebenen Zeit eine gewisse Wahrscheinlichkeit haben, entwickelt zu werden; wir reden dann von Schleier. Ob diese Wahrscheinlichkeit durch identifizierbare «Schleierkeime» vergrössert wird, sei dahingestellt; in der Regel wird dies angenommen, ist aber nicht schlüssig bewiesen und für unsere Überlegungen unwichtig.

Jedenfalls setzt der Schleier der Entwicklungszeit oder

der Aktivität des Entwicklers eine Grenze. Am Anfang steigt die praktische Empfindlichkeit, erreicht wegen des ansteigenden Schleiers ein Optimum und sinkt wieder ab. Man kann die optimale oder Aus-Entwicklung auf verschiedene Weise definieren:

- zur optimalen Empfindlichkeit;
- zu noch gerade tragbarem Schleier;
- zur optimalen IQA.

Hillson [21] hat kürzlich wichtige Vorschläge gemacht, die es gestatten, die optimale Empfindlichkeit praktisch zu verdoppeln, und die jedem von uns schon seit Jahrzehnten hätten einfallen können. Sie basieren auf der Tatsache, dass die Entwicklung in zwei klar unterscheidbaren Stufen vor sich geht.

Die erste Stufe: die Induktion, besteht aus einer einfachen, anscheinend symmetrischen Vergrösserung der EKe. Wenn diese eine kritische Grösse erreicht haben, schlägt der Mechanismus um: es entstehen lange Silberfäden, deren Anzahl viel höher ist als diejenige der ursprünglichen EKe [22].

Karrer [23] hat gezeigt, dass die Induktionsstufe praktisch sofort einsetzt: die so vergrösserten EKe sind elektrochemisch stabiler als die ursprünglichen EKe. Die auf diese Weise stabilisierten EKe brauchen zur vollen Ausentwicklung der Körner einen weniger aktiven Entwickler als für die Anentwicklung. In diesem schwächeren Entwickler ist jedoch die Wahrscheinlichkeit der spontanen Entstehung eines EKs, also eines Schleierkornes, geringer als wenn der aktive Entwickler die ganze Zeit hindurch verwendet werden würde.

Anentwicklung in aktivem, Durchentwicklung in einem schwächeren Entwickler erniedrigt also den Schleier und ermöglicht eine bessere Diskriminierung von belichteten und unbelichteten Körnern: ein wichtiger Schritt vorwärts.

Es erscheint möglich, dass die hohe Empfindlichkeit des 3000-ASA schwarz-weiss Films von Polaroid auf einem ähnlichen Prinzip beruht. Jedenfalls wird dort ein hochaktiver Entwickler verwendet, der nach Kontakt mit dem lichtempfindlichen Material und der Luft seine Aktivität schnell einbüßen dürfte.

## 3) IQA und Entwicklung

Bird [24] hat kürzlich einen interessanten Vorschlag zur Verbesserung der IQA vorgelegt, der jedoch noch der Ausführung harret.

Ein Einwand gegen die Verwendung der IQA als Gütekriterium einer photographischen Schicht beruht darauf, dass der Maximalwert der IQA bei sehr niedrigen Dichten liegt und für den in der Praxis verwendeten Bereich stark absinkt, so dass dieser Bereich durch die IQA nicht charakterisiert wird [25].

Bird hat nun gezeigt, dass die IQA des in jedem entwickelten Negativ vorhandenen und aus unentwickeltem AgX bestehenden Positivs bei höheren Belichtungswerten liegt, als die IQA des Negativs. Sein Vor-

schlag läuft darauf hinaus, Positiv und Negativ zu einem einzigen Bild zu kombinieren, was sowohl eine absolute Erhöhung des Maximums der IQA wie einen grösseren Belichtungsspielraum mit angehobener IQA erbringen würde.

Zu diesem Zweck würde man Negativ und Positiv in verschiedenen Farben entwickeln. In einem Scanner würden die beiden Bilder getrennt abgetastet und digital gespeichert. Die Daten würden in einem Computer miteinander kombiniert und dann in einem Scanner wieder aufbelichtet, je nach Wunsch als Positiv oder als Negativ. Es würde sich sicherlich lohnen, diesen Vorschlag zu einer Routine-Methode auszubauen.

### III. Verbesserte Fabrikationsmethoden

*K. Locher* [26] hat aus Daten von mehreren Fabrikanten abgeleitet, dass sich lichtempfindliche Materialien im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte merklich verbessert haben: für gleiches Auflösungsvermögen hat sich die Empfindlichkeit verdoppelt. Es sind jedoch während dieser Zeit keine grundlegende Entdeckungen bekannt geworden, und die Verbesserungen sind auf neue Fabrikationsverfahren zurückzuführen. Zwei Neuerungen sind hier wesentlich: die Verwendung konzentrierterer Emulsionen, d. h. mit kleinerem Gelatine/Silber-Verhältnis (GESI), und Giessverfahren, die es ermöglichen, vier und mehr Emulsionsschichten in einem Durchgang durch eine Begiessmaschine gleichzeitig aufzutragen.

Die prinzipiellen Gründe, warum diese Verfahren bessere Filme zu erzeugen gestatten, sind klar, obwohl quantitative Daten hinter dem Silbervorhang der Fabrikgeheimnisse verborgen bleiben.

#### 1) Konzentrierte Emulsionen

Die Möglichkeit, Emulsionen mit kleinem GESI herzustellen, war seit langem bekannt. Zum Entfernen der löslichen Salze, die bei der Herstellung der AgX-Kristalle entstehen, wird der Emulsion ein Koagulationsmittel für die Gelatine zugegeben. So wird die Emulsion ausgeflockt, die löslichen Salze werden mit der Mutterlauge dekantiert, die Flocken werden wieder aufgelöst, und zweimaliges Durchführen dieses Vorgehens genügt, um die Konzentration der löslichen Salze auf einen akzeptablen Wert herabzusetzen. Durch Zugabe weiterer Gelatine kann das GESI auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Jetzt werden bei der Emulsionierung meistens Gelatinederivate mit erniedrigtem isoelektrischen Punkt eingesetzt, so dass Zugabe von Säure eine Koagulation bewirkt, die durch Alkali rückgängig gemacht werden kann: eine höchst bequeme Methode.

Die Möglichkeiten konzentrierterer Emulsionen konnten jedoch nicht wirklich ausgenutzt werden, bis es gelang, mehrere Emulsionsschichten gleichzeitig auf eine Unterlage aufzutragen; erst danach hat sich das Koagulationsverfahren wirklich durchgesetzt.

#### 2) Mehrfachbeguss

Im Jahre 1954 gelang es *Russell* und seinen Mitarbeitern [27], ein Verfahren des Mehrfachbegusses aufzustellen, das die Fabrikationsmethoden regelrecht revolutioniert hat und als Kaskadenguss bezeichnet wird. Die einzelnen Emulsionen treten aus je einem Schlitz in einer geneigten Ebene aus, die sie hinabfliessen. Wenn eine so herabfliessende Schicht auf den nächsten Schlitz trifft, aus dem eine weitere Emulsion austritt, fließen die beiden Schichten gemeinsam die Ebene hinab, ohne sich jedoch zu vermischen; das war die neue Erkenntnis. Zwischen dem unteren Ende der Ebene und der nach oben führenden Filmbahn bildet sich ein Meniskus, so dass die Emulsionen den Film benetzen, und da der Film schneller läuft als die Emulsionen auf der geneigten Ebene, wird der Meniskus gestreckt, und die Schichten auf dem Film werden dünner als diejenigen auf der geneigten Ebene.

Dieses Verfahren stellt an die Emulsionen und die Giessmaschine erhöhte Ansprüche. Äusserste Sauberkeit muss eingehalten werden, denn irgendwelche Teilchen, die sich in den Schlitzen oder an der Giesslippe festsetzen, erzeugen «Bleistift»-Linien entlang der Filmbahn. Vibrationen in der Giessmaschine oder der Emulsionszufuhr oder ungleichmässige Laufgeschwindigkeit erzeugen Querstreifen.

Jedoch die Vorteile überwiegen, so dass sich der Kaskadenguss nach Ablauf der Patente weltweit durchgesetzt hat. Abgesehen von der Ersparnis an Zeit erlaubt der Kaskadenguss, die einzelnen Emulsionsschichten sehr dünn zu machen, da, rheologisch gesehen, der Auftrag mehrerer Emulsionen einen einzigen Guss darstellt. So ermöglicht der Kaskadenguss die Verwendung dünn vergossener, konzentrierter Emulsionen.

#### 3) Struktur und Leistung moderner Filme

Der Einsatz konzentrierter Emulsionen bringt eine Reihe von Vorteilen.

- a) Die eng gepackten Körner resultieren in einer Erhöhung der *Absorption*, d. h. der Empfindlichkeit.
- b) *Streuung* des Lichts wird vermindert: die Definition des Bildes wird verbessert.
- c) *Entwicklungseffekte* werden *stärker* und geben eine bessere Kantenschärfe.
- d) Durch *Verwendung zweier* übereinander vergossener *Emulsionen*, von denen die obere hochempfindlich und grobkörnig, die untere weniger empfindlich und feinkörnig ist, lässt sich ein Film mit höherer Empfindlichkeit und geringerer Körnigkeit herstellen als mit einer Einzelschicht mit Körnern verschiedener Grösse möglich ist.
- e) Dieses Prinzip wird bei allen *hochempfindlichen Farbfilmern* eingesetzt. Ein gewisser Negativfilm von 400 ASA enthält Doppelschichten für jeden der drei Spektralbereiche, wobei die hochempfindlichen für grün und rot sensibilisierten Schichten nicht direkt über ihren niedrigempfindlichen Partnern liegen, um

zu gewährleisten, dass das Licht sie möglichst ungeschwächt erreicht. Der Schichtaufbau ist der folgende:

Tabelle 3:

Schicht	Empfindlichkeit	Spektralbereich	Kuppler
Schutz	klare Gelatine		
Emulsion	hoch	blau	gelb
Emulsion	niedrig	blau	gelb
Zwischenschicht	klare Gelatine	–	–
Filter	blau absorbierend	–	–
Zwischenschicht	klare Gelatine	–	–
Emulsion	hoch	grün	magenta
Zwischenschicht	klare Gelatine	–	–
Emulsion	hoch	rot	cyan
Zwischenschicht	klare Gelatine	–	–
Emulsion	niedrig	grün	magenta
Zwischenschicht	klare Gelatine	–	–
Emulsion	niedrig	rot	cyan
Unterguss	Lichthofschutz	–	–

Ein so komplizierter Aufbau mit 14 Schichten ist nur mit modernen Giessverfahren zu realisieren.

Diese Verfahren haben nicht nur die Leistungen der jetzigen Filme ermöglicht; sie haben auch die Photographie stark verbilligt und weiten Kreisen zugänglich gemacht. Trotz Inflation sind die Kosten eines Farbbildes in den letzten 20 Jahren auf die Hälfte gesunken. Wenn man die Inflation in Betracht zieht, sind die Kosten auf etwa ein Viertel gesunken. Dazu kommt, dass mit den verbesserten Filmen die kleinen automatischen Kameras im Format 110 eingeführt werden konnten. Bei dieser Kostensenkung hat natürlich die Automatisierung der Laborverarbeitung ebenfalls eine wesentliche Rolle gespielt.

#### IV. Zusammenfassung und Ausblick

In einem Versuch, die Faktoren zusammenzustellen, die die Empfindlichkeit photographischer Materialien begrenzen, lassen sich die Richtungen aufweisen, in denen neue Erkenntnisse zu praktischen Fortschritten führen könnten. Die folgenden Aspekte seien herausgestellt:

- Die Überreifung: zu grosse Emulsionskörner sind weniger empfindlich als nach ihrer Grösse zu erwarten und manchmal sogar völlig unempfindlich.
- Der Schleier, der bei der Nachreifung entsteht.
- Die spektrale Sensibilisierung, bei der einmal die relative Quantenausbeute mit der Wellenlänge von 100% abweicht, und dann die Desensibilisierung, die bei zu hohen Konzentrationen von Farbstoff eintritt.
- Die praktische Ausnutzung von für das Innenbild sensibilisierten Emulsionen, bei denen höhere Konzentrationen von Farbstoff sollten eingesetzt werden können.
- Der Korn-Quantenbedarf, der z. Zt. bei 4 liegt, sollte sich halbieren lassen.
- Der Schleier, der bei der Entwicklung entsteht (prinzipiell von dem Nachreifungsschleier nicht zu tren-

nen) sollte sich erniedrigen lassen, indem man bessere Antischleiermittel einsetzt oder die Entwicklungsmethoden verbessert, z. B.: Einleitung der Entwicklung in Lösungen hoher und Durchführung in Lösungen niedrigerer Aktivität.

- Informationelle Quantenausbeute (IQA): die grösste Schwäche der Silberhalogenid-Emulsion als Signal-Empfänger, sollte sich verbessern lassen, indem das bei der Negativ-Entwicklung zurückbleibende Positiv mit dem Negativ kombiniert wird. Dies erfordert den Einsatz der Digitaltechnik; eine rein photographische Methodik zeichnet sich z. Zt. nicht ab.
- Auf längere Sicht bietet eine völlig andere Art der Bildkodierung Aussicht auf Bildempfänger mit verbesserter IQA. Anstelle der stochastischen Kodierung der Silberhalogenid-Emulsion würde man einen in regelmässige Zellen eingeteilten Bildempfänger einsetzen, wie z. B. die «Charge-coupled devices» (CCDs). Diese haben eine mindestens zehnmal höhere IQA als der beste Film.

Umsetzen des Ladungsbildes in ein Papierbild würde eine völlige Revolution der Photographie bedeuten. Man könnte von dem teuren Silber fortkommen, und die erhöhte Quantenausbeute könnte als Erhöhung der Empfindlichkeit oder Verbesserung der Detailwiedergabe ausgenutzt werden.

#### Literatur

- 1 W. F. Berg: J. Signal AM 2 (1974) 177.
- 2 J. Eggert und W. Noddack: Z. Physik 20 (1923) 299; U. Traichel: Veröff. Wiss. Photolab. Agfa Wolfen 9 (1961) 51.
- 3 s. G. C. Farnell: J. Photogr. Sci. 27 (1979) 160.
- 4 A. Marriage: J. Photogr. Sci. 9 (1961) 319.
- 5 O. Tanabe und W. F. Berg: J. Photogr. Sci. 25 (1977) 45.
- 6 s. G. A. Janusonis: J. Photogr. Sci. Engng. 22 (1978) 297.
- 7 P. C. Burton und W. F. Berg: Photogr. J. 86B (1946) 2.
- 8 A. Hautot und H. Sauvenier: Sci. Industr. Photogr. (2) 22 (1951) 20.
- 9 H. Frieser: J. Photogr. Sci. 9 (1961) 379.
- 10 s. z. B. P. B. Gillman, Jr.: Photogr. Sci. Engng. 18 (1974) 418.
- 11 H. E. Spencer und D. H. Shares: Photogr. Sci. Engng. 57 (1967) 508.
- 12 A. E. Ames: Photogr. Sci. Engng. 17 (1973) 154.
- 13 A. Shepp und L. Corben: ibidem 8 (1964) 69.
- 14 G. C. Farnell und J. B. Chanter: J. Photogr. Sci. 9 (1961) 73.
- 15 A. Marriage: ibidem p. 93.
- 16 s. z. B. J. C. Dainty und R. Shaw: "Image Science", Academic Press (London 1974).
- 17 R. C. Jones: Photogr. Sci. Engng. 2 (1958) 57.
- 18 G. R. Bird et al.: Appl. Optics 8 (1969) 2389.
- 19 A. Ames: s. "Notes added in proofs" in ref. (18).
- 20 H. J. Metz, S. Ruchti und K. Seidel: J. Photogr. Sci. 26 (1978) 229.
- 21 P. J. Hillson: Photogr. Sci. Engng. 23 (1979) 38.
- 22 R. B. Pontius und R. G. Willis: Photogr. Sci. Engng. 16 (1972) 406; 17 (1973) 21; 17 (1973) 157.
- 23 J. Karver und W. F. Berg: J. Photogr. Sci. 19 (1971) 143.
- 24 G. R. Bird: Photogr. Sci. Engng. 22 (1978) 328.
- 25 H. J. Metz, E. Klein und G. Schwan: J. Photogr. Sci. 26 (1978) 21.
- 26 K. Locher: unveröffentlicht.
- 27 s. z. B. "Improved Methods of Making Flexible Material Having a Plurality of Superposed Layers", Brit. Pat. 834,525 (1960).

## Kurze Mitteilungen

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

### Trennung von Carotinen und Diterpenen mit Hochleistungsflüssigchromatographie\*

Hanspeter Pfander\*\*, Heidi Schurtenberger\*\*\* und Veronika R. Meyer

Institut für organische Chemie der Universität Bern

#### Abstract

HPLC-methods for the separation of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -carotene and lycopene and for the separation of diterpenes are described.

#### 1. Einleitung

Wegen der hohen Leistungsfähigkeit der Hochdruck-flüssigchromatographie (HPLC) ist diese Methode in letzter Zeit auch für die oft schwierige Trennung von Carotinoiden angewendet worden.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen von Safrancarotinoiden waren wir in erster Linie an Methoden zur Trennung von Carotinoidkohlenwasserstoffen (Carotinen) und möglichen biogenetischen Vorläufern des Crocetins (Abb. 2) interessiert [1].

$\alpha$ -Carotin ( $\beta$ , $\epsilon$ -Carotin) und  $\beta$ -Carotin ( $\beta$ , $\beta$ -Carotin) wurden erstmals von Stewart [2] an Magnesiumoxid mit Hexan/5 Vol-% tert. Pentanol getrennt. Später gelang ebenfalls die Trennung von  $\zeta$ -Carotin (7,8,7',8'-Tetrahydro- $\psi$ , $\psi$ -carotin) und  $\beta$ -Carotin [3]. Lange [4] berichtete über die Trennung von  $\beta$ -Carotin und Lycopin ( $\psi$ , $\psi$ -Carotin) unter reversed-phase-Bedingungen (Nucleosil 10 C<sub>18</sub>, Aceton/Wasser). Fiksdahl et al. [5] untersuchten u. a. die Trennung von Carotinen an Silicagel, wobei acylische (Lycopin), monocyclische ( $\gamma$ -Carotin =  $\beta$ , $\psi$ -Carotin) und bicyclische Carotine aufgetrennt werden konnten. Eine Trennung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin konnte unter den beschriebenen Bedingungen jedoch nicht erreicht werden. Kürzlich beschrieben Zakaria et al. [6] die Trennung von  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin und Lycopin an Partisil-5/ODS mit Chloroform/Acetonitril als mobile Phase.

#### 2. Resultate und Diskussion

Auf Grund der in der Literatur erwähnten Erfahrungen untersuchten wir für die Trennung von Carotinen Trennsysteme, welche unter reversed-phase-Bedingungen arbeiten. Wie in Abb. 1 gezeigt ist, gelang die Trennung von Lycopin,  $\gamma$ -Carotin,  $\alpha$ -Carotin und  $\beta$ -Carotin an einer Octadecylsilansäule, wobei als mobile Phase reines Acetonitril verwendet wurde. Bei einem Volumenstrom der mobilen Phase von 2 ml

min.<sup>-1</sup> konnte dabei eine Trenndauer von nur 10 min. erreicht werden. Die unpolare, inerte stationäre Phase garantiert dabei eine schonende Trennung; in den Elektronenspektren der aufgefängenen Fraktionen konnte keine cis-trans-Isomerisierung beobachtet werden.

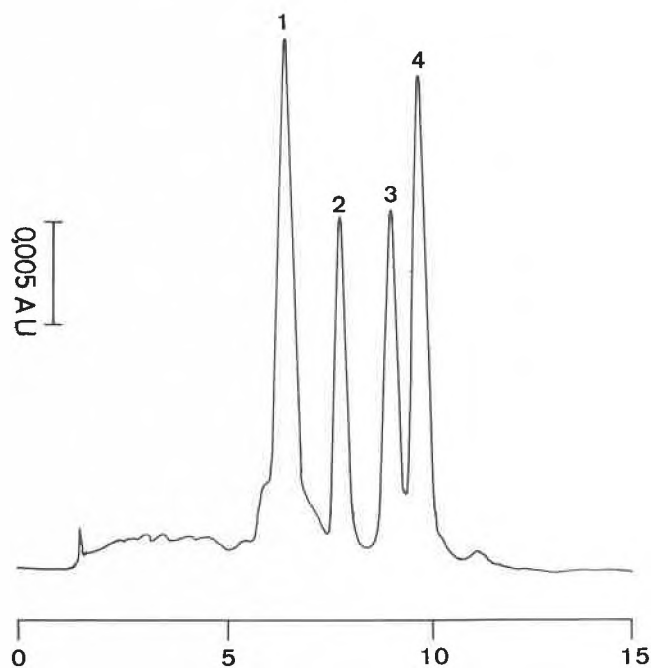


Abb. 1: Trennung von  $\alpha$ -Carotin (3),  $\beta$ -Carotin (4),  $\gamma$ -Carotin (2) und Lycopin (1)

Stationäre Phase: Spherisorb ODS 5  $\mu$ m (Phase Sep); Säule: 25 cm  $\times$  4,6 mm; mobile Phase: Acetonitril, 2 ml min.<sup>-1</sup>, 80 bar; Detektion: VIS 440 nm.

Für die Trennung der in Abb. 2 gezeigten Diterpen-Kohlenwasserstoffe, welche leicht polarer als die beschriebenen Carotine sind, eignet sich das oben beschriebene Trennsystem nicht, da die vier Verbindungen ohne jegliche Trennung mit der Front eluiert werden. Polarere mobile Phasen konnten wegen der Unlöslichkeit der Kohlenwasserstoffe nicht eingesetzt werden.

Wie in Abb. 2 gezeigt ist, gelang jedoch die Trennung an einer Nitrilsäule, welche eine etwas höhere Polarität als die Octadecylsilan-Säule aufweist. Als mobile Phase wurde dabei n-Pentan angewendet, wobei bei einem

\* Eingegangen am 8. Februar 1980. 1. Mitteilung über Trennung von Carotinoiden mit HPLC.

\*\* Dr. H. Pfander, Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

\*\*\* Teil der Dissertation H. Schurtenberger, Bern, 1980

Volumenstrom von  $1 \text{ ml min.}^{-1}$  eine extrem kurze Trenndauer von nur 3 Min. erreicht werden konnte. Da die vier Verbindungen Absorptionsmaxima zwischen 420 und 220 nm aufweisen, musste die Detektion mit einem stop-flow-System erfolgen. Die zwei ersten Komponenten wurden bei 230 nm detektiert. Nach ihrer Elution wurde die Pumpe abgeschaltet, ein Lampenwechsel vorgenommen und nach dem Abgleich der Nulllinie bei 375 nm die Pumpe wieder eingeschaltet.

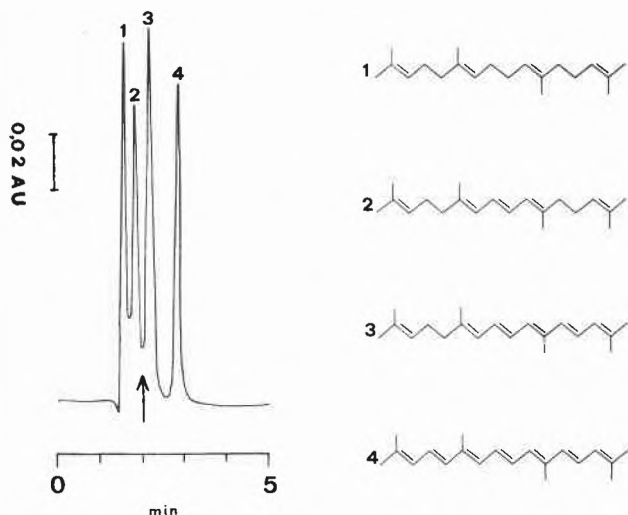


Abb. 2: Trennung von Diterpenen.

Stationäre Phase: Spherisorb Nitrile  $5 \mu\text{m}$  (Phase Sep); Säule:  $25 \text{ cm} \times 3,2 \text{ mm}$ ; mobile Phase: n-Pentan,  $1 \text{ ml min.}^{-1}$ , 25 bar; Detektion: 230 bzw. 375 nm,  $\uparrow$  = Lampenwechsel.

Eine ebenso gute Trennung des Vierkomponentensystems kann auf einer Silicagel-Säule erreicht werden (Abb. 3). Als mobile Phase wurde entwässertes n-Pentan mit 0,02% Acetonitril verwendet. Erwähnenswert ist dabei die Tatsache, dass die  $k'$ -Werte bei diesem Adsorptionssystem empfindlich abhängig von anwesenden Desaktivatoren (Acetonitril, Wasser) sind.

Die beschriebenen Trennsysteme zeichnen sich neben der Einfachheit vor allem durch die kurzen Trennzeiten aus. Die Systeme zur Trennung der  $\text{C}_{20}$ -Diterpene mit verschiedenem Sättigungsgrad dürften darüber hinaus auch für die Trennung der biosynthetischen Vorläufer der  $\text{C}_{40}$ -Carotine von Interesse sein.

#### Experimentelles und Apparatives

Die hier verwendeten Carotine sind synthetische Produkte, welche uns freundlicherweise von der Firma *F. Hoffmann-La Roche*

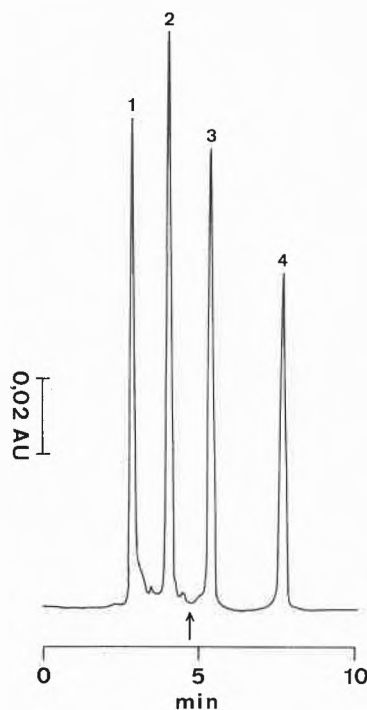


Abb. 3: Trennung von Diterpenen (zur Identifizierung der Komponenten siehe Abb. 2).

Stationäre Phase: LiChrosorb SI 60,  $5 \mu\text{m}$  (Merck); Säule:  $25 \text{ cm} \times 3,2 \text{ mm}$ ; mobile Phase: n-Pentan (wasserfrei) mit 0,02% Acetonitril,  $1 \text{ ml min.}^{-1}$ , 45 bar; Detektion: 230 resp. 375 nm.

+ Co. AG, Basel, zur Verfügung gestellt wurden. Die Diterpene wurden nach [1] dargestellt. Pumpe *Altex 110A*, Detektor *Uvikon LCD 725*. Mobile Phasen: Acetonitril zur Rückstandsanalyse, *Merck* Nr. 17; Pentan für die Spektroskopie, *Merck* Nr. 7179.

#### Dank

Wir danken der Firma *F. Hoffmann-La Roche + Co. AG*, Basel, und dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.159-0.78) für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literaturverzeichnis

- 1 *H. Schurtenberger*: Dissertation, Bern, 1980.
- 2 *I. Stewart* und *T. A. Wheaton*: *J. Chromatogr.* 55 (1971) 325.
- 3 *I. Stewart*: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 60 (1977) 132.
- 4 *K. Lange*: Dissertation, Erlangen-Nürnberg, 1976.
- 5 *A. Fiksdahl*, *J. T. Mortensen* und *S. Liaaen-Jensen*: *J. Chromatogr.* 157 (1978) 111.
- 6 *M. Zakaria*, *K. Simpson*, *P. R. Brown* und *A. Krstulovic*: *J. Chromatogr.* 176 (1979) 109.

## Einsatz einer Mikrowaage zur Messung der Gassorption an Katalysatoren \*

Beat Walker, Michael Dettmer, Albert Renken \*\*

Ecole polytechnique fédérale, Lausanne.

### Abstract

The use of microbalances to study gas-solid reactions at high temperatures and normal pressure is often limited by fluctuations due to thermal convection in the reaction zone. The observed fluctuations depend on the pressure, the type of gas, the temperature and the geometry of the arrangement. The problems have been overcome by distributing the gas on the circumference of the tube surrounding the specimen. The observed fluctuations under normal pressure (1,1 bar) and temperatures up to 200 °C were less than 0,5  $\mu\text{g}$ .

### Einleitung

Zur Aufklärung der Kinetik heterogen-katalytischer Reaktionen ist die Kenntnis des Adsorptions-Desorptionsverhaltens der Reaktionspartner an der Katalysatoroberfläche von grosser Bedeutung. Es wurde daher eine mikrogravimetrische Methode zur Untersuchung der Gassorption an Feststoffoberflächen entwickelt, die folgenden Anforderungen genügen sollte:

- Variable und hohe Gasdurchsätze, die Stofftransporthemmungen am Katalysatorkorn weitgehend ausschliessen.
- Einsatz auch korrosiver Gase im Temperaturbereich bis 200 °C und Druckbereich bis ca. 1,5 bar.
- Vernachlässigbare Grundschrwingungen der Mikrowaage im Vergleich zu den auftretenden Gewichts-differenzen.

Das Problem der durch Temperaturunterschiede auftretenden Schwingungen in der Mikrowaage ist bereits von verschiedenen Autoren aufgegriffen worden [vgl. 2-5]. Die Störungen konnten teilweise durch konstruktive Massnahmen vermindert werden. Bei höheren Drucken (über 250 mbar) traten bei grösseren Gasdurchsätzen jedoch Turbulenzen auf, die ein Messen mit genügender Genauigkeit verunmöglichten.

### Konzeption der Mikrowaage

Das entwickelte Wägesystem sollte die oben aufgeführten Schwierigkeiten überwinden und den genannten Anforderungen genügen. Da hierzu das Gehängegehäuse und Gehänge selbst konstruiert werden musste, wurde eine Mikrowaage mit einem breiten Anwendungsspektrum eingesetzt (Fa. Mettler, Greifensee, Typ ME 21). Die Mikrowaage verfügt über eine elektrische Gewichtskompensation, Schalenbremse und ein thermostatisierbares Glasgehäuse mit Flanschen, das den Anbau eines Gehäuses eigener Konstruktion für das Gehänge leicht ermöglicht.

\* Eingegangen am 8. Februar 1980.

\*\* Dipl.-Chem.-Ing. B. Walker, Dipl.-Chem. M. Dettmer, Prof. A. Renken, Institut de génie chimique, Ecole polytechnique fédérale, CH-1015 Lausanne

Grundproblem bei der Konzeption des Gehäuses ist die Art der Zu- und Abführung der Sorptionsgase. In herkömmlichen mikrogravimetrischen Apparaturen, die kontinuierlich arbeiten, [1-5] wird das Gas von oben nach unten (selten umgekehrt) über das Gehänge geleitet. Aus dieser Anordnung ergeben sich folgende Nachteile:

- Bei grösseren Gasdurchsätzen ( $\dot{V} > 0,1 \text{ l/min}$ ) wird das Gehänge in eine starke Grundschrwingung versetzt.
- Wird die Gehäusewand geheizt, nehmen die Turbulenzen und damit die Schwingungen stark zu. Zudem entsteht infolge der freien Konvektion eine starke Rückmischung. Experimente mit sprungartiger Änderung der Konzentration im Gasraum zeigen daher starkes Tailing in der Antwortfunktion.
- Steht die Waage unter einem Schutzgasstrom, wird das Sorptionsgas verdünnt.
- Das Gewicht ist von der Strömungsrichtung und der Strömungsgeschwindigkeit im Gehäuse abhängig.

Die genannten Probleme können nach einem Vorschlag von E. G. Schlosser [6] weitgehend gelöst werden, wenn die Sorptionsgase radialsymmetrisch zur Probe in den Wägeraum eingeführt werden, so dass sich die an dem zu messenden Objekt angreifenden Kräfte kompensieren (Abb. 1).

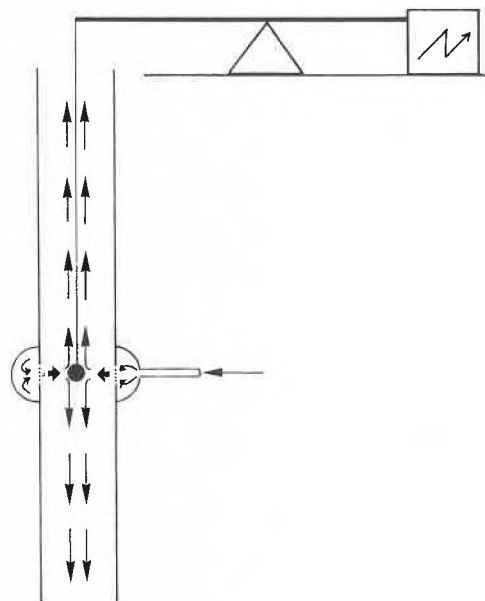


Abb. 1: Prinzipskizze der radialsymmetrischen Gaszuführung.

Mit dieser Anordnung wird die auftretende freie Konvektion durch eine gerichtete Strömung überlagert,

zudem kommt es auch bei grösseren Gasdurchsätzen nicht zu Schwingungen des Gehänges.

Ausgehend von dieser Idee wurden mit einem einfachen Glasgehäuse verschiedene radiale Gasverteiler untersucht.

Als Vergleichsmass wurde direkt die Amplitude der Schwingung des Gehänges genommen. Zur Auswahl standen:

- Ein Teflonrohr (Höhe 1 cm) mit einem Ring von 25 gebohrten Löchern mit einem  $\varnothing$  von je 0,5 mm.
- Ein Glasfaserrohr (Höhe 1 cm), Teil eines Whatmann-Filters.
- Ein gesintertes Teflonrohr (Höhe 1 cm) mit Porengrösse 25  $\mu$ .
- Ein Glasrohr, in das ca. 15 Löcher mit  $\varnothing$  2,5 mm gebohrt und anschliessend verglüh wurden.

Alle Testrohre wiesen einen Innendurchmesser von 25 mm auf, der Zuführungsraum hatte ca. 45 mm Aussendurchmesser und 2 cm Höhe.

Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einem konstanten Stickstoffstrom von 0,75 l/min. durchgeführt. Für die vier Varianten wurden folgende Amplituden gemessen:

- a) 0,14 mg    b) 0,17 mg    c) 0,08 mg    d) 0,03 mg

Aufgrund dieser Messungen wurde bei der Konstruktion des Gehäuses eine Gasverteilung analog d) angewandt.

Eine gleichmässige Gasverteilung über dem Umfang des Rohres ergab keine Verbesserung des Schwingungsverhaltens, so dass die einfache Ausführung mit nur einem Zuführungsschlauch beibehalten wurde.

### Beschreibung der Anlage

Beim Bau der Anlage musste zuerst darauf geachtet werden, dass keine Vibrationen eines Nebenaggregates, z. B. Thermostat, auf die Mikrowaage übertragen wurden. Aus diesem Grunde wurde eine Unterteilung in klar getrennte Anlagenteile vorgenommen. Die Mikrowaage selbst wurde an einem Betonpfeiler verschraubt, das Gehängegehäuse ruht in einem verstellbaren Stativ auf einem Wägetisch.

Abb. 2 zeigt ein Anlageschema. Das Sorptionsgas tritt durch ein pneumatisch betätigtes 4-Weg-Ventil (6) in einen Wärmetauscher (5). Mit diesem 4-Weg-Ventil kann von Spülgas (z. B. Stickstoff) auf Sorptionsgas (z. B. Ethylen) ohne Störung der Waage umgeschaltet werden. Die Zuführung der Gase vom Wärmetauscher (5) zur Apparatur erfolgt mit einer beheizten Leitung. Die Gase treten dann mit Reaktionstemperatur auf den Festkörper (Katalysator) (3). Damit gleiche Gasvolumina auf- bzw. abströmen, lässt man die absteigenden Gase vor dem Austritt in einem beheizten Siphon wieder aufsteigen. Das Gehäuse oberhalb des Festkörpers und der abflanshbare Siphon werden mit einem Thermostaten ebenfalls auf Reaktionstemperatur geheizt.

Unmittelbar unterhalb der Gaszuführung sind zwei Stutzen für je ein Thermoelement und eine Mikrosonde, vorgesehen. Mit der Sonde kann kontinuierlich ein kleiner Gasstrom abgezogen werden, der kontinuierlich mit einem Massenspektrometer, bzw. diskontinuierlich mit einem Gaschromatographen analysiert wird. Das gesamte Gehängegehäuse ist durch Doppelmantel bzw. im Mittelteil durch Heizschläuche (Calorex, Fa. Heraeus, Hanau) thermostatisiert.

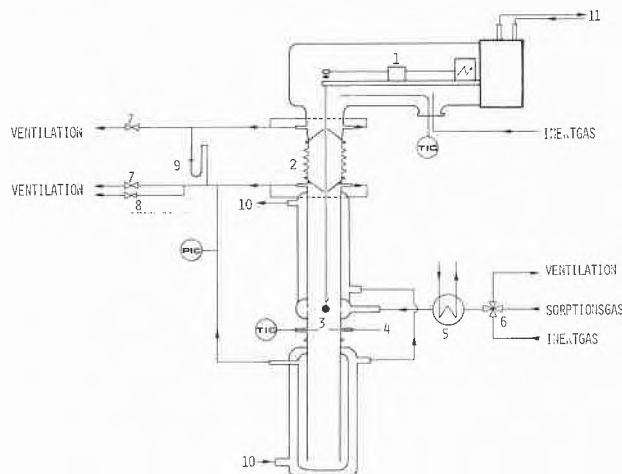


Abb. 2: Anlageschema:

- 1 Mikrowaage
- 2 Flexible Rohrverbindung
- 3 Festkörper
- 4 Gasanalyse
- 5 Sorptionsgas bzw. Inertgasheizung
- 6 Pneumatisch betätigtes Vier-Weg-Ventil
- 7 Regelventil
- 8 Magnetventil zur Mikrowaageabsicherung
- 9 Differenzdruckanzeige
- 10 Thermostat (Reaktionstemperatur)
- 11 Thermostat 22°C

Um ein symmetrisches Anströmen des Probekörpers zu ermöglichen, wurde das Gehängegehäuse in ein in der Höhe verstellbares Gestell montiert. Zwischen der fest montierten Waage und dem verschiebbaren Gehäuse wurde ein PTFE-Faltenbalg (2) angebracht. Ober- und unterhalb dieser flexiblen Rohrverbindung, d. h. vor den Austrittsstutzen der aufsteigenden Gase und vor den Austrittsstutzen des Schutzgases aus dem Wäagegehäuse wurden trichterförmige Schikanen eingebaut, die nur ein Loch mit ca. 3 mm  $\varnothing$  für das Gehänge offen lassen. Mit den Nadelventilen (7) wird der Volumenstrom des Schutzgases so geregelt, dass nur ein sehr kleiner Teil durch die flexible Rohrverbindung nach unten strömt. Dieser kleine Volumenstrom vermischt sich mit dem aufsteigenden Sorptionsgas kurz vor dem Austritt aus dem Gehäuse und kann so das Sorptionsgas im Reaktionsraum nicht verdünnen.

### Diskussion

Um die Kinetik des Adsorptionsvorganges zu bestimmen, wird die Gewichtsänderung des Katalysators und

damit die Belegung mit dem Reaktanden als Funktion der Zeit nach einer sprunghaften Änderung der Gaszusammensetzung bestimmt. Die Erzeugung einer möglichst idealen Sprungfunktion ist daher Voraussetzung zur gravimetrischen Bestimmung der Adsorptionskinetik. Zur Ermittlung der Übertragungsfunktion des Gassystems, wurde mit einem Massenspektrometer die Antwortfunktion auf eine sprungartige Konzentrationsänderung aufgezeichnet. Mit dem pneumatischen 4-Weg-Ventil wurde zwischen einem Stickstoff- und einem Stickstoff/Äthylen-Strom umgeschaltet. Für verschiedene Äthylenkonzentrationen von 5–50% und verschiedene Gasdurchsätze von 0,3–1,5 l/min., wurde bei Normaltemperatur und 150°C der für Äthylen repräsentative Massenpeak 26 zeitlich aufgezeichnet. Je nach Durchflussgeschwindigkeit, weist das Gaszuführungssystem eine Totzeit von 9–15 s auf. Die gemessenen Antwortfunktionen zeigen, dass sich das Gaszuführungssystem (Gasverteiler, Probenraum), wie ein ideal vermischter Rührkessel verhält. Abhängig vom Gasdurchsatz werden 8,5–12 s benötigt, bis 90% des Konzentrationsendwertes im System erreicht wer-

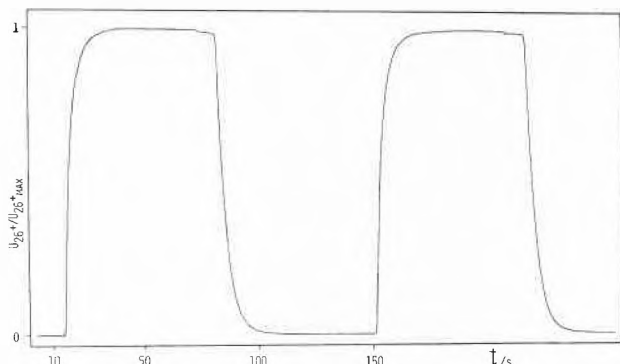


Abb. 3: Übertragungsverhalten der Gaszuführung bei sprunghafter Änderung der Eingangskonzentration.

den. Das Übergangsverhalten kann zweifellos durch Verringerung der Abmessungen weiter verbessert werden.

Die Gewichtsmessungen in der Waage zeigten in einem weiten Bereich eine ausserordentlich hohe Stabilität über mehrere Stunden. Für die Stabilitätsmessungen wurde ein kugelförmiger  $\text{SiO}_2$ -Träger von 5 mm Durchmesser und ca. 100 mg Gewicht eingesetzt. Die innere Oberfläche der Probe beträgt ca. 120  $\text{m}^2/\text{g}$ . Bei einem Stickstoffstrom zwischen 5 und 25  $\text{cm}^3/\text{s}$  und 150°C beträgt die beobachtete Gewichtsschwankung  $\Delta m = \pm 0,5 \mu\text{g}$ . Ohne radialsymmetrische Gaszuführung steigen die Schwankungen dagegen auf über  $\Delta m = \pm 4 \mu\text{g}$ . Bei zu hohen Gasdurchsätzen nimmt die Stabilität ebenfalls ab. Der maximale Arbeitsbereich ist von der Gasart abhängig. In Abb. 4 ist ein typisches Messprotokoll des Schwingungspegels unter Reaktionsbedingungen mit und ohne Anströmung des Katalysatorkorns wiedergegeben.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen die universelle Anwendbarkeit der vorgestellten Anlage zur Bestimmung von Adsorptionskinetiken. Sie wird im weiteren zur dynamischen Messung von Sorptionsvorgängen bei der katalytischen Ethylacetat-Bildung und der Ethylenoxidation eingesetzt werden.

#### Referenzen

- 1 D. A. Cadenhead und N. J. Wagner: Microbalance in Adsorption and Catalysis, 223, Experimental Methods in Catalytic Research, Volume II, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1976.
- 2 P. Barrett: Utilisation de la Thermogravimétrie en Cinétique Chimique, Prog. in Vacuum Microbalance Techn., 3 (1974) 205.
- 3 W. Kuhn, E. Robens, G. Sandstede und G. Walter: Methods for the Elimination of Weighing Troubles due to Convection in a Microbalance, Vacuum Microbalance Techn., 7 (1970) 161.

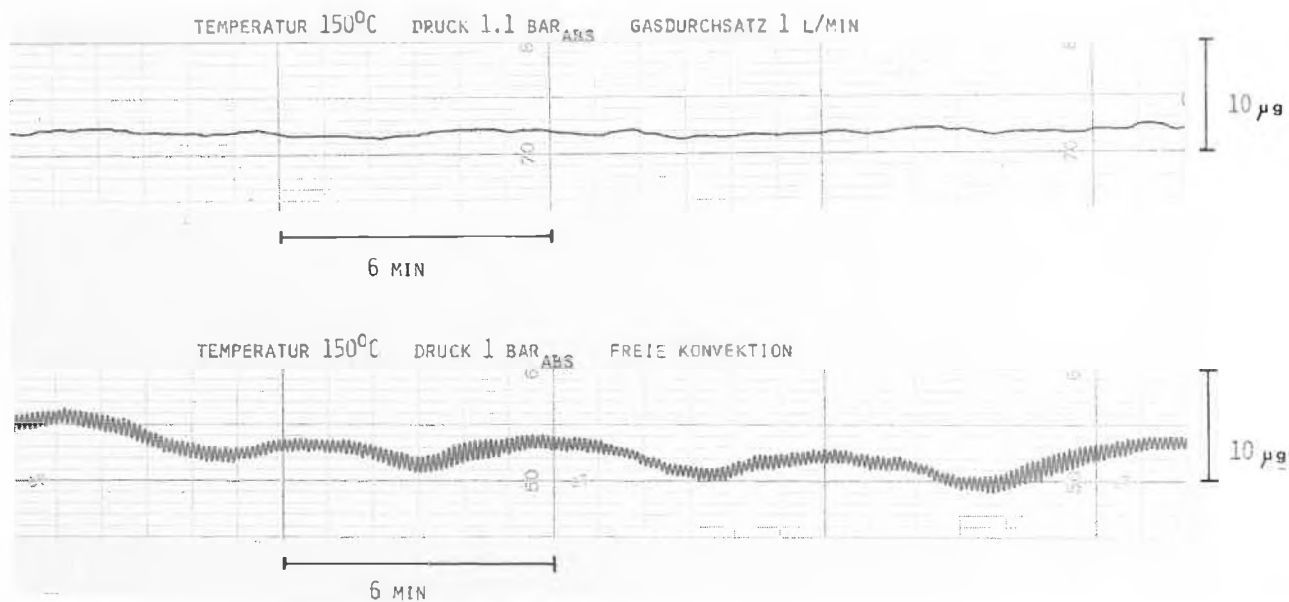


Abb. 4: Stabilitätsmessung

- 4 H. Forster und V. Meyn: Simultaneous Measurements of Adsorption and Reaction Rate by Means of a Modified Microbalance, Prog. in Vacuum Microbalance Techn., 3 (1974) 370.
- 5 M.G.C. Cox, B. McEnany und V.D. Scott: The Reduction

- of Noise in Microbalances due to Thermal Convection, Prog. in Vacuum Microbalance Techn., 2 (1972) 27.
- 6 E.G. Schlosser: Hoechst AG, Frankfurt/Main, Persönliche Mitteilung.

## Vortragsreferate

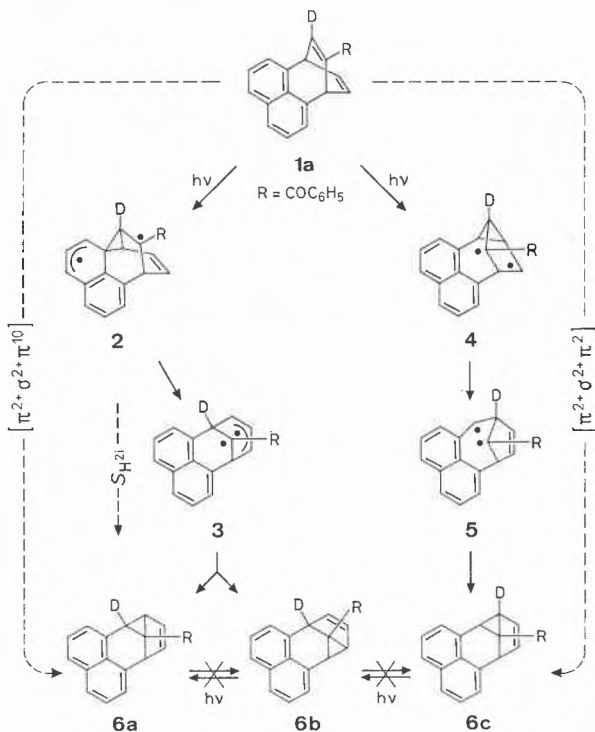
### Chemische Gesellschaft Zürich

7. November 1979

Prof. Dr. Kurt Schaffner und Dr. Martin Demuth, Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

#### Photo- und Thermochemie eines Benzoylnaphthobarrelen-Systems – Reaktionsmechanismen von «Di- $\pi$ -methan»-Umlagerungen

Die Verbindung **1a** lagert sich photochemisch quantitativ in die drei Semibullvalen-artigen Isotopomeren **6a-c** um, die ihrerseits photochemisch nicht ineinander überführbar sind [1]. Das in Fig. 1 gezeigte Zustands- und Reaktionsdiagramm ergab sich aus der Phosphoreszenz von **1** bei 77 K, aus den Geschwindigkeitskonstanten der Energieübertragung von Triplettensensibilisatoren ( $E_T = 51-69$  Kcal/mol) auf **1** und aus den Quantenausbeuten ( $\Phi_{1 \rightarrow 6a-c}$ ) bei selektiven  $S_0 \rightarrow S_1, S_2, T_1$  und  $T_2$  Lichtanregungen und bei Triplettensensibilisierungen ( $E_T = 62-69$  Kcal/mol).



Schema 1: Reaktionswege der photochemischen Di- $\pi$ -methan-Umlagerung

Die Produktzusammensetzung (z.B. bei 298 K: **6a:6b:6c**  $\sim 6:3:1$ ) erfordert mindestens zum Teil schrittweise Umlagerungsmechanismen (Schema 1: ausgezogene Pfeile). Während für **6a** und **6c** auch photochemisch erlaubte konzertierte Prozesse und für **6a** zudem ein direkter Ringschluss aus **2** denkbar

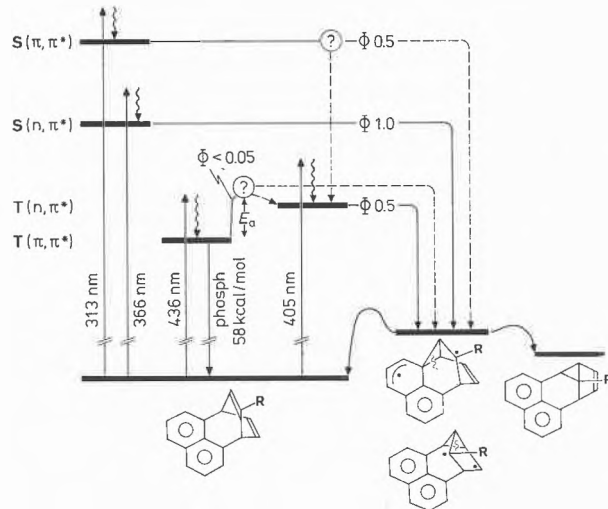
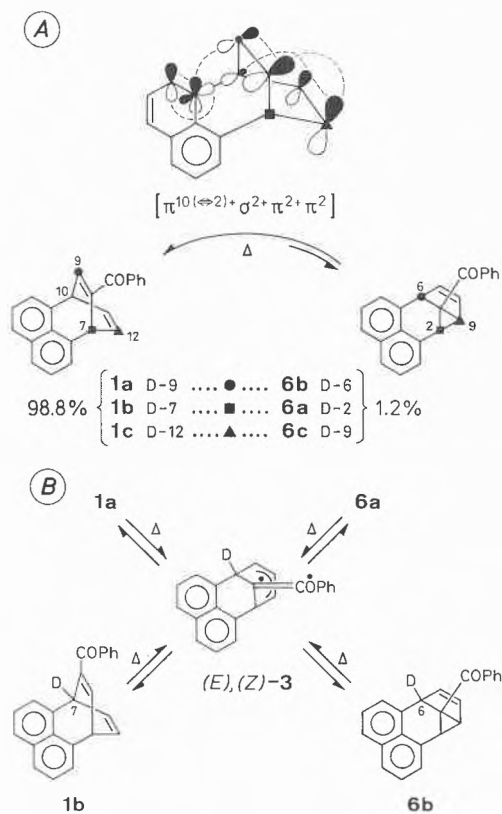


Abb. 1: Zustands- und Reaktionsdiagramm der photochemischen Di- $\pi$ -methan-Umlagerung



Schema 2: Reaktionsmechanismen für die thermische regio-spezifische Umwandlung  $1 \rightleftharpoons 6$  (A) und die Äquilibrierung der Deuteriumpositionen in **1a/1b** und **6a/6b** (B).

sind (gestrichelte Pfeile), kann **6b** (zusammen mit einem gleichen Anteil an **6a**) nur über die beiden Zwischenprodukte **2** und **3** entstehen. Laserblitzphotolyse sowie ESR- und IR-Tiefemperaturuntersuchungen erbrachten den direkten Nachweis – erstmals für eine photochemische Di- $\pi$ -methan-Umlagerung – von nacheinander auftretenden biradikalischen Zwischenstufen, wie sie im Schema 1 formuliert sind. Das Biradikal **2** (und eventuell **4**) ist bei 77 K stabil (ESR, IR), wird beim Aufwärmen auf 92 K in **3** (und **5**) umgewandelt (IR), und lagert sich bis 242 K vollständig in **6** um.

Die Verbindungen **1** und **6** lassen sich ferner thermisch ineinander überführen, womit erstmals eine Di- $\pi$ -methan-Umlagerung im elektronischen Grundzustand beobachtet wurde. Die Umlagerung **1**  $\rightarrow$  **6** erfolgt erst regioselektiv. Mit fortschreitendem Umsatz ist aber eine Äquilibrierung der Deuteriumpositionen C(7/9) und C(10/12) in **1** sowie C(2/6) und C(7/9) in **6** zu beobachten. Der anfänglichen hohen Regioselektivität genügt die Annahme, dass die (*E*)- und (*Z*)-konformeren Oxallylradikale **3** (Schema 2: *B*) regioselektiv reagieren und dass sich das Konformationsgleichgewicht (*E*)  $\rightleftharpoons$  (*Z*) langsamer einstellt. Ebenso gut ist ein regiospezifischer konzentrierter Mechanismus möglich (Schema 2: *A*), der ein neuartiges Beispiel einer pericyclischen Reaktion im Sinne einer Tri- $\pi$ -methan  $\rightleftharpoons$  Cyclopropyldi- $\pi$ -methan-Umwandlung darstellt und der einer thermisch erlaubten Symmetriekontrolle unterliegt.

Die Umlagerung **6**  $\rightarrow$  **1** erfolgt quantitativ auch bei Zimmer-temperatur unter Einwirkung stark elektrophiler Reagenzien. Der Zyklus **1**  $\rightarrow$  **6** (photochemisch;  $\Phi^{366\text{nm}} = 1,0$ ) und **6**  $\rightarrow$  **1** (katalytisch im Dunkeln) stellt somit ein neues Modell für die organisch-chemische Speicherung von Lichtenergie dar, die mit höchsten chemischen und Quanten-Ausbeuten abgewickelt werden kann.

#### Literaturverzeichnis

- Die hier zusammengefassten Resultate sind bereits in den folgenden Kurzmitteilungen veröffentlicht worden:  
*M. Demuth, C. O. Bender, S. E. Braslavsky, H. Görner, U. Burger, W. Amrein und K. Schaffner*: Helv. Chim. Acta 62 (1979) 847;  
*M. Demuth, U. Burger, H. W. Mueller und K. Schaffner*: J. Amer. Chem. Soc. 101 (1979) 6763;  
*M. Demuth, D. Lemmer und K. Schaffner*: J. Amer. Chem. Soc. 102 (1980) im Druck.

Autorreferat

### Berner Chemische Gesellschaft

16. Januar 1980

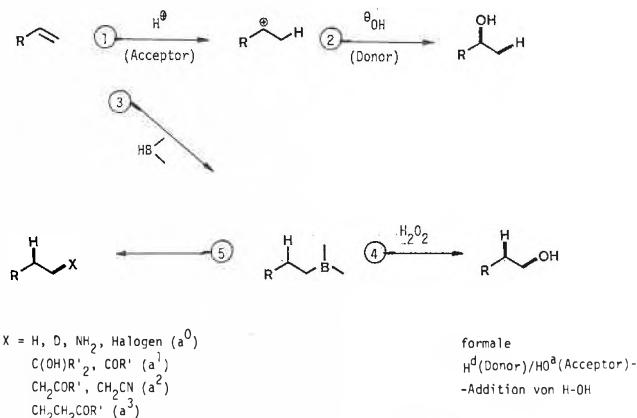
Prof. *Dieter Seebach* (Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich).

#### H. C. Brown, G. Wittig und die Umpolung

Betrachtet man die Produkte von organisch-chemischen Reaktionen mit den Augen des Synthese-Methodikers, so stellt man fest, dass die meisten durch Kombination einer Acceptor- mit einer Donor-Komponente, also durch polare Wechselwirkungen, zustandekommen. Die Spielregeln sind dabei sehr einfach: aufgrund von Bindungspolarisierungen und durch Stabilisierung von Kation- und Anionzentren ist z. B. der Wasserstoff einer Verbindung HX der Acceptor (a), X der Donor (d), zeigt das endständige C-Atom eines Olefins d-Reaktivität, und wir finden entlang der Kohlenstoffkette eines an C<sup>1</sup> sauerstoff- oder stickstoffsubstituierten Gerüsts alternierend a<sup>1,3,5...</sup>- und d<sup>2,4,6...</sup>-Eigenschaften [1]. Die Bedeutung der Arbeiten von *H. C. Brown*\* und *G. Wittig*\* besteht nun nicht nur in der ausserordentlich vielseitigen Anwendbarkeit der von ihnen entdeckten Reaktionen

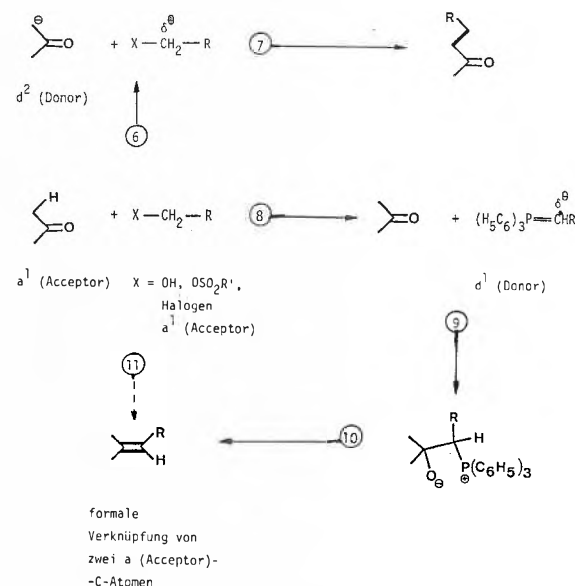
\* Nobel-Preis für Chemie 1979. Vgl. *Chimia* 33 (1979) 433.

auf dem Gebiet der Bor- bzw. Carbanionenchemie, sondern ist auch in der Tatsache begründet, dass die oben genannten Spielregeln durchbrochen werden, d. h. die normalen Reaktivitäten sind umgepolt.



Schema 1: Hydroborierung und Folgereaktionen

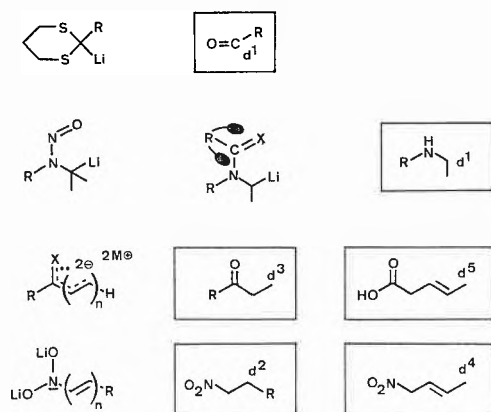
Dies sei zunächst am Beispiel der Hydroborierung [2] gezeigt, siehe Schema 1. Der normalen, säurekatalysierten Vereinigung eines Olefins mit Wasser, die zu einem 2-Alkanol führt (Schritte ① und ②) steht die sogenannte anti-Markownikow-Addition über das Hydroborierungsprodukt (Schritte ③ und ④) gegenüber, rein formal eine Addition von HO<sup>a</sup> und H<sup>d</sup>, also mit umgepolt Vorzeichen. Andere Folgereaktionen des Boranadduktes führen ebenfalls unter Reaktivitätsumpolung zu Aminen und Carbonylderivaten (Schritt ⑤, a<sup>0</sup>, a<sup>2</sup>). In Schema 2 ist die normale Vereinigung einer Carbonylverbindung mit einem Alkylierungsmittel (Schritte ⑥ und ⑦) verglichen mit der Wittig-



Schema 2: Die Olefinierung mit Phosphoryliden

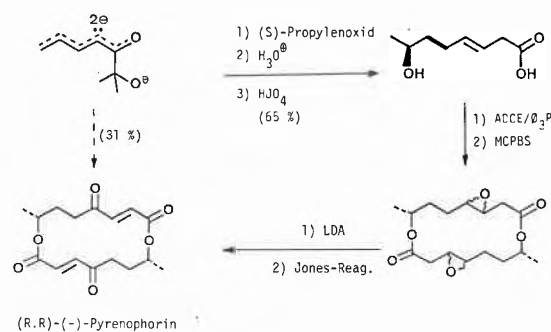
Olefinierung [3, 4] (Schritt ⑪): statt in der  $\alpha$ -Position tritt die C-C-Verknüpfung zwischen den beiden ursprünglich positivierten C-Atomen ein, die Reaktivität von R-CH<sub>2</sub>-X ist im Phosphorylid umgepolt worden, siehe die Schritte ⑧, ⑨ und ⑩. – Die Wittig-Schule hat sich nicht nur mit der Deprotonierung von Phosphoniumsalzen zu P-Yliden beschäftigt, sondern ganz allgemein die Metallierbarkeit von heteroatomhaltigen Verbindungen

(→ O-, N-, Halogen-haltige Carbanionderivate [5]) studiert und damit die Grundlage für viele neue Entwicklungen geschaffen. Heute steht die Carbanionchemie gleichberechtigt und -gewichtig neben der - von *Meerwein* initiierten - Carbokationchemie.



Schema 3: Umpolungen von Carbonylverbindungen, Aminen und Nitroalkanen

Nach Auffindung der Lithiumdithiane als nucleophile Acylierungsmittel [6] (Acyl- $d^1$ -Reagentien; Schema 3, 1. Zeile) und der Formulierung der Umpolung als Synthesestrategie und heuristisches Prinzip [1, 7] gelang es, neben vielen anderen [1], die Reaktivität von sekundären Aminen über metallierte Nitrosamine [8] und Amide mit sterisch geschützter Carbonylgruppe [9], Schema 3, 2. Zeile, die von Carbonylderivaten in der 3- und 5-Position z. B. mit Dialkaliorganen [10], Schema 3, 3. Zeile, und die von Nitroalkanen über die in der letzten Zeile von Schema 3 gezeigten Dilithiumverbindungen [11] umzupolen. - Als Beispiel seien die durch doppelte Deprotonierung (Kaliumhydrat, dann *sec*-Butyllithium) von  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Ketonen leicht zugänglichen Dienondianionen näher betrachtet (Schema 3, 3. Zeile und Schema 4, links oben). Sie reagieren mit allen bisher eingesetzten Elektrophilen (Aldehyde, Ketone, Chlorsilane, Säurechloride, Alkylhalogenide, Epoxide) in der 5- oder  $\delta$ -Position. Als Produkte können gezielt  $\alpha,\beta$ - oder  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Ketone, 6- und 7-Hydroxyketone sowie  $\alpha$ -(2-Tetrahydro-furanyl und -pyranyl)-ketone isoliert werden. Der Substituent R am Carbonyl-C-Atom der neuen Reagentien wird dabei so gewählt, dass er keine Komplikationen bei der Doppelmetallierung verursacht und später oxidativ abgespalten werden kann [z. B. *t*-Butyl oder  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OK})$ , siehe Schema 4, links oben]. Dadurch werden entsprechende Carbonsäuren und die ganze Palette der aus ihnen erhältlichen Derivate zugänglich. Eine erste Anwendung ist die in Schema 4 skizzierte, sehr kurze Pyrenophorinsynthese [12]. Der Vorläufer des Trianionderivates wird dabei in einem dreistufigen Eintopfverfahren (75% Ausb.) aus Diacetyl, Methylithium und Allylbromid hergestellt.



Schema 4: Pyrenophorin-Synthese mit einem  $d^5$ -Reagenz

Die Suche nach weiteren Möglichkeiten, die inhärenten Reaktivitäten von funktionellen Gruppen umzupolen, auch auf dem Gebiet der Acceptorreagentien (z. B.  $a^2$  [13]), wird ohne Zweifel noch zu zahlreichen neuen Methoden führen und das Ziel der Synthesemethodik erfüllen helfen, komplizierte Moleküle in immer wenigen Schritten aufzubauen. Die von der Natur verwendete, raffinierte Umpolung der Carbonyl- und Aminaktivität über Thiamin- bzw. Pyridoxalderivate [14] unter milden Bedingungen bleibt dabei - bisher selten nachgeahmtes [15] - Vorbild.

#### Literatur

- 1 D. Seebach: *Angew. Chem.* 91 (1979) 259.
- 2 H. C. Brown: *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1972; *Organic Syntheses via Boranes*, Wiley, New York, 1975.
- 3 G. Wittig und G. Geissler: *Liebigs Annalen der Chemie* 580 (1953) 44; Übersichten aus der Wittig-Schule: U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* 71 (1959) 260; M. Schlosser: *Topics in Stereochem.* 5 (1970) 21; H. J. Bestmann: *Angew. Chem.* 89 (1977) 361; H. Pommer, *ibid* 437.
- 4 Siehe auch PO-aktivierte Olefinierung: L. Horner, et al.: *Chem. Ber.* 96 (1963) 3133; Übersicht: J. Boutagy und R. Thomas: *Chem. Rev.* 74 (1974) 87.
- 5 Übersichten s. z. B.: U. Schöllkopf: *Angew. Chem.* 82 (1970) 795, *ibid* 89 (1977) 351; G. Köbrich: *Angew. Chem.* 84 (1972) 557.
- 6 E. J. Corey und D. Seebach: *Angew. Chem.* 77 (1965) 1134; neueste Übersicht: Th. Gröbel und D. Seebach: *Synthesis* 1977, 357.
- 7 D. Seebach: *Angew. Chem.* 81 (1969) 690; D. Seebach und M. Kolb: *Chem. & Ind. (London)* 1974, 687.
- 8 D. Seebach und D. Enders: *Angew. Chem.* 87 (1975) 1.
- 9 T. Hassel und D. Seebach: *Angew. Chem.* 91 (1979) 427 und dort zit. frühere Lit.
- 10 M. Pohmakotr, K.-H. Geiss und D. Seebach: *Chem. Ber.* 112 (1979) 1420; D. Seebach und M. Pohmakotr: *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 843; *Tetrahedron Letters* 1979, 2271.
- 11 D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr und Th. Weller: *Chimia* 33 (1979) 1; D. Seebach, R. Henning und J. Gonnermann: *Chem. Ber.* 112 (1979) 234.
- 12 R. S. Mali, M. Pohmakotr und B. Weidmann: unveröffentlichte Versuche, ETH-Zürich, 1979/80.
- 13 S. Shatzmiller, P. Gygax, D. Hall und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 2961 und weitere Arbeiten dieser Gruppe über  $\alpha$ -Chlornitronen.
- 14 W. P. Jencks: *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- 15 H. Stetter: *Angew. Chem.* 88 (1976) 695 (Übersicht); neueste Arbeit über die Verwendung von Thiazoliumsalzen zur Erzeugung von Acyl- $d^1$ -Reaktivität: H. Stetter, G. Hilboll und H. Kuhlmann: *Chem. Ber.* 112 (1979) 84.

Autoreferat

#### Basler Chemische Gesellschaft

31. Januar 1980

Prof. Dr. Marc Julia, Laboratoire de Chimie, Ecole normale supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05/France

**Vinyl and Allylic Sulphones and their Use in Organic Synthesis**  
Although known for a long time sulphones have only recently come into use for organic synthesis as part of the impressive development of organo-sulphur chemistry.

They are particularly suited for the reversal of polarity (Umpolung) of the reactive end of organic synthons thanks to the

ease of production of  $\alpha$ -sulphonyl carbanions. After the attachment of the synthons the sulphonyl group is readily removed by hydrogenolysis or in some cases by elimination. In both cases the sulphinate anion which is separated can be used again to produce the desired sulphone. They can also be of use to temporarily enlarge alkyl groups, thereby leading to high stereoselectivity. More recent developments are based on substitution reactions of the sulphonyl group.

Vinyl sulphones can be produced in a stereoselective way starting with the condensation of primary  $\alpha$ -sulphonyl carbanions with carbonyl compounds. The *threo* hydroxysulphones which are formed in the reduction of  $\beta$ -keto sulphones can be dehydrated to the *Z* vinylic sulphones whereas  $\beta$ -hydroxysulphones (*threo* and *erythro*) lead under convergent elimination to the isomeric *E*-sulphones.

The stereospecific reduction of these sulphones can be achieved with sodium dithionite leading to 1,2-disubstituted olefins.

Substitution of the sulphonyl group is readily carried out by Grignard reagents under transition metal catalysis (nickel or preferably iron). Retention of the configuration is high. Tri-substituted double bonds are thus readily available as illustrated by the synthesis of *E* or *Z* 5-ethylidene tridecane.

Allylic sulphones can be prepared in a variety of classical ways. Stereoselectivity can be achieved by crystallisation under isomerising conditions due to their high melting points. Addition of sulphinic acids to dienes under palladium catalysis leads efficiently to the more substituted allylic sulphones.

It has been found that, under copper catalysis, Grignard derivatives are able to displace the sulphonyl group. This has been compared to other leaving groups in allylic substrates. The readily available 4-arylsulphonyl-3-methyl-2-buten-1-ol allows the introduction of a prenyl synthon through the carbon atom 4. This is illustrated with the synthesis of some natural products. Summarized by the author

## Chemische Gesellschaft Bern

6. Februar 1980

Prof. Dr. R. Bachofen, Institut für Pflanzenbiologie, Mikrobiologie, Zollikerstrasse 107, 8008 Zürich

### Photosynthese: Primärreaktionen und deren strukturelle Grundlagen

Verschiedene Beobachtungen aus den dreissiger Jahren [1, 2] wiesen darauf hin, dass die photosynthetische Membran von Chloroplasten oder photosynthetischen Bakterien verschiedene Arten von Chlorophyllen mit verschiedenen Funktionen enthält, die in sogenannten photosynthetischen Einheiten (im Chloroplasten der grünen Pflanze etwa 300 Chlorophylle) für eine optimale Lichtabsorption und Energieumsetzung sorgen. Eine wichtige Rolle in diesen Strukturen spielen die Reaktionszentren. Dies sind Pigment-Protein-Komplexe, deren Chlorophylle bei Belichtung oxidiert werden und die damit Eigenschaften von Komponenten von Elektronentransportketten aufweisen [3, 4]. Photochemisch aktive Reaktionszentren wurden 1968 von Clay-

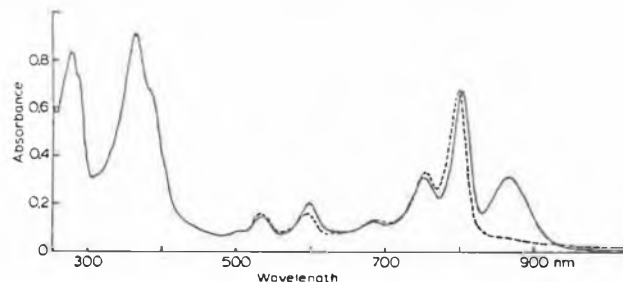


Abb. 1: Absorptionsspektrum von Reaktionszentren aus *Rhodospirillum rubrum*, ausgezogene Linie: reduziert, gestrichelte Linie: oxidiert durch Belichtung.

ton [5] erstmals aus dem Bakterium *Rhodospseudomonas spheroides* rein dargestellt und später von dessen und anderen Arbeitsgruppen weiter charakterisiert, wie auch die entsprechenden Strukturen aus verwandten Organismen studiert [6-8].

Charakteristisch für Reaktionszentren aus *Rhodospseudomonas* oder *Rhodospirillum* ist der Aufbau aus 3 Proteinuntereinheiten (L für light, M für medium und H für heavy) mit den Molekulargewichten 21000, 24000 und 29000 und je einem Pigmentpaar von Bacteriochlorophyll 800, Bacteriochlorophyll 865 und Bacteriophäophytin 757 (Abb. 1).

Aufgabe des Reaktionszentrums ist es, den photosynthetischen Elektronentransport und damit die zu diesem gekoppelten Reaktionen, den Protonentransport und die ATP-Synthese, zu treiben (Abb. 2). Als integrales Membranprotein kann es nur mit Hilfe von Detergentien isoliert werden. Es ist daher von besonderem Interesse, die genaue Lokalisierung der Proteinuntereinheiten und die Funktionen derselben kennenzulernen.

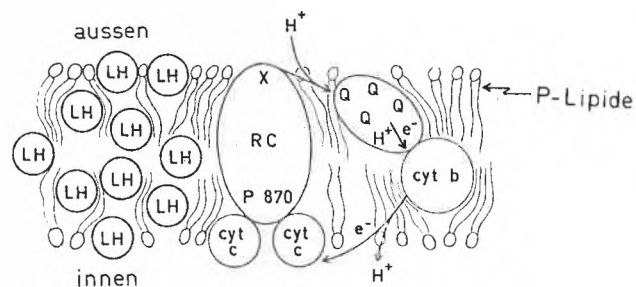


Abb. 2: Schematische Darstellung der Membran von *R. rubrum* mit den Komponenten des photosynthetischen Elektronentransportes.

Eine asymmetrische Lage des Reaktionszentrums in der Membran von der Funktion her zu erwarten und bestätigte sich durch den Befund der einseitigen Anordnung des Elektronendonators Cytochrom  $c_2$ . Iodierung von Chromatophoren mit  $H_2O_2$  und Lactoperoxidase ergab, dass nur die grösste Untereinheit H für eine hydrophile Markierung zugänglich war und wies für H auf ein die Membran durchspannendes Protein hin [9]. Der hydrophobe Label Fluorescamin reagiert stark mit der Untereinheit M, wenig mit H, dagegen entgegen allen Erwartungen nicht mit L. Letztere Untereinheit scheint daher in der Membran gegen dieses Reagens geschützt vorzuliegen. Unterschiedliche Markierungen im Dunkeln und im Licht lassen Konformationsänderungen der Reaktionszentrumsproteine als wahrscheinlich erscheinen [10]. Ein zweiter lipophiler Marker, das lichtempfindliche Iodnaphthylazid ( $^{125}I$ ), zeigt dagegen deutlich die stark hydrophobe Natur der Untereinheiten L und M, wie auch auf das Vorkommen hydrophober Regionen in H. Mit Hilfe der genannten Marker liess sich damit eine Anordnung der Proteine im Reaktionszentrum nachweisen, bei der L und M im Lipidteil der Membran eingebettet sind, H dagegen die ganze Membran durchdringt.

Iodnaphthylazid reagiert stark mit den funktionellen Lipiden der Membran, mit den Pigmenten Bacteriochlorophyll und besonders mit Bacteriophäophytin, aber auch die Chinone sind spezifisch weit stärker markiert als die Struktur lipide der Membran (Tabelle 1). Von besonderem Interesse ist dabei ferner, dass eine Aktivierung des Photoaffinitätsmarkers Iodnaphthylazid nicht nur durch Belichtung im Absorptionsgebiet desselben (300-400 nm), sondern auch im Rotlicht, wo die Pigmente der Membran absorbieren, erfolgen kann [11].

Als Ursachen der hohen spezifischen Markierung in den funktionellen Lipiden können diskutiert werden:

- unterschiedliche Reaktivität der Moleküle zu Iodnaphthylazid: Aminogruppen an Aromaten erhöhen die Reaktionsfähigkeit.

Tabelle 1: Spezifische Aktivität von  $^{125}\text{I}$ -Iodnaphthylazid gebunden an Lipide der Chromatophorenmembran (cpm/mmol).

	Belichtung	
	UV 90 Min.	Rotlicht 60 Min.
Phospholipide	$4.1 \times 10^9$	$8.1 \times 10^7$
Bakteriochlorophyll a	$9.4 \times 10^9$	$2.5 \times 10^9$
Bakteriophäophytin	$7.1 \times 10^{10}$	$6.4 \times 10^{10}$
Ubichinon	$4.9 \times 10^9$	$3.4 \times 10^9$
Rhodochinon	stärker als Ubichinon	

- unterschiedliche Lipophilie der molekularen Umgebung der betreffenden Membrankomponenten. Parallel zur Markierung mit Iodnaphthylazid durchgeführte Extraktionsversuche unterstreichen die Bedeutung der unterschiedlichen Lipophilie der Molekülumgebung.
- unterschiedliche Funktion; eine solche setzt häufig eine unterschiedliche Lokalisierung und Umgebung voraus. Chemische Untersuchungen der Pigmente [12] wie auch Ergebnisse aus Studien der Biosynthese der Pigmente unterstützen eine Interpretation der Markierungsunterschiede dank unterschiedlicher Funktion und Mikroumgebung der Moleküle.

Die geschilderten Untersuchungen mit lipophilen Membranmarkern weisen darauf hin, dass diese nicht nur Informationen über die Lage von Makromolekülen wie der Proteine in der Membran liefern können, sondern auch Aussagen zu machen vermögen über die nächste molekulare Umgebung besonderer funktioneller Moleküle. Autoreferat

#### Literatur

- 1 R. Emerson und W. Arnold: The photochemical reaction in photosynthesis. *J. Gen. Physiol.* 16 (1932) 191–205.
- 2 V. M. Albers und H. V. Knorr: Absorption spectra of single chloroplasts in living cells in the region from 644 to 704 nm. *Plant physiol.* 12 (1937) 833–843.
- 3 L. N. M. Duysens: The path of light energy in photosynthesis. In Brookhaven Symposium 11, 1958, p. 10–25.
- 4 B. Kok und G. Hoch: Spectral changes in photosynthesis. In *Light and Life* (W. D. McElroy und B. Glass, eds.), 1961, p. 397–423.
- 5 D. W. Reed und R. K. Clayton: Isolation of a reaction center fraction from *Rhodospseudomonas spheroides*. *Biochem. biophys. Res. Comm.* 30 (1968) 471–475.
- 6 G. Gingras: A comparative review of photochemical reaction center preparations from photosynthetic bacteria. In *The Photosynthetic Bacteria* (R. K. Clayton und W. R. Sistrom, eds.) 1978, p. 119–131.
- 7 G. Feher und M. Y. Okamura: Chemical composition and properties of reaction centers. In *The Photosynthetic Bacteria* (R. K. Clayton und W. R. Sistrom (eds.) 1978, p. 349–386.
- 8 M. Snozzi und R. Bachofen: Characterisation of reaction centers and their phospholipids from *Rhodospirillum rubrum*. *Biochim. Biophys. Acta* 546 (1979) 236–247.
- 9 H. Zürrer, M. Snozzi, K. Hanselmann und R. Bachofen: Localisation of the structure of the photosynthetic reaction centers in the chromatophores membrane of *Rhodospirillum rubrum*. *Biochim. Biophys. Acta* 460 (1977) 273–279.
- 10 R. Bachofen: Labeling of membranes and reaction centers from the photosynthetic bacterium *Rhodospirillum rubrum* with fluoescamine *FEBS Letters* 107 (1979) 409–412.
- 11 E. Odermatt, M. Snozzi und R. Bachofen: Labeling of chromatophore membranes and reaction centers from the photosynthetic bacterium *Rhodospirillum rubrum* with the hydrophobic marker 5-( $^{125}\text{I}$ )-Iodonaphthyl-1-azide. *Biochim. Biophys. Acta*, im Druck.

- 12 E. Walter, J. Schreiber, E. Zass und A. Eschenmoser: Bakterioclorophyll  $a_{G_8}$  und Bakteriophäophytin  $a_p$  in den photosynthetischen Reaktionszentren von *Rhodospirillum rubrum* G-9\*. *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 899–920.

#### Société Vaudoise des Sciences Naturelles

20. Februar 1980

Prof. Dr. J. Villermaux, Directeur du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique CNRS-ENSIC, 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex

#### Modèles représentatifs de l'évolution d'un fluide réactif: les concepts de macromélange et de micromélange dans les réacteurs continus

Les ingénieurs de génie chimique se sont trouvés depuis longtemps confrontés au calcul des performances d'un réacteur chimique parcouru par un écoulement de fluides réactifs. Les configurations industrielles sont extrêmement variées et donnent naissance à des phénomènes hydrodynamiques complexes. Au sein des écoulements, se déroule un enchevêtrement de processus chimiques eux-mêmes fort complexes. Comment, dans ces conditions, modéliser le réacteur, calculer les conversions et les rendements, optimiser le fonctionnement, ou extrapoler du laboratoire à l'échelle industrielle?

Plutôt que de chercher à écrire, puis à résoudre des équations locales donnant les vitesses et les concentrations en tout point, le génie chimique s'est tourné vers une approche «systémique» plus globale, permettant de caractériser les écoulements d'une manière simple à l'aide de concepts accessibles à l'expérience.

#### 1. Notion de macromélange: distribution des temps de séjour (DTS)

Dans un réacteur parcouru par un fluide en régime permanent, tout élément de fluide est caractérisé par un âge  $\alpha$  (temps écoulé depuis l'entrée) et par une espérance de vie  $\lambda$  (temps restant à passer avant la sortie). A la sortie, l'élément de fluide aura séjourné pendant le temps  $t = \alpha + \lambda$ . La distribution des temps de séjour  $E(t)$ , définie sur l'ensemble de la population sortant du réacteur est telle que la fraction  $E(t)dt$  a séjourné pendant un temps compris dans l'intervalle  $t, t + dt$ . La fonction  $E(t)$  caractérise le mélange à l'échelle macroscopique, ou *macromélange*. Elle est facilement mesurable à l'aide d'un traceur injecté dans le fluide à l'entrée du réacteur. On peut aussi définir et mesurer une distribution des âges internes (DAI) en tout point du volume intérieur du réacteur. La connaissance de la DTS ou de la DAI permet d'accéder à la modélisation du réacteur. En s'appuyant sur la configuration physique de celui-ci, on cherche à représenter approximativement l'écoulement en associant des zones d'écoulement idéal (piston, parfaitement agitées...) reliées en série, en parallèle, par des courants d'échange, de recyclage etc... de manière à rendre compte de la DTS.

L'extrapolation consiste à établir, au moyen de maquettes de tailles croissantes, comment varient les paramètres du modèle en fonction des dimensions de l'appareil. On peut aussi représenter la DTS par le modèle des filets en parallèle, où le volume interne est réorganisé par la pensée en un faisceau de filets dont les longueurs différentes sont une image des divers temps de séjour. L'intérêt de la DTS est quelle condense une grande partie de l'information nécessaire au calcul des performances chimiques du réacteur.

Ainsi, pour les réactions du premier ordre où l'on connaît les évolutions  $C(t)$  des concentrations en fonction du temps, on a simplement en sortie du réacteur

$$C = \int_0^{\infty} C(t) E(t) dt$$

Cependant, la détermination de la DTS n'est qu'une première étape dans la connaissance de l'écoulement; il faut encore préciser comment se fait la mise au contact des diverses portions de fluide.

## 2. Notion de micromélange: précocité et ségrégation

Pour une DTS donnée, il y a une infinité de façons d'incorporer le fluide frais au mélange en cours de réaction: on peut le faire le plus *tard* possible, on dit que le mélange est *minimal*, ou au contraire le plus *tôt* possible, on dit alors que le mélange est *maximal*. De plus la texture fine du fluide peut présenter deux états limites: ou bien les molécules sont libres de se déplacer les unes par rapport aux autres, on dit qu'on a un *microfluide*; ou bien à l'opposé, les molécules restent groupées en petits paquets qui ne se défont pas à la traversée du réacteur, on dit alors qu'on a un *macrofluide*. C'est le phénomène de *ségrégation* dont l'état se caractérise par deux nombres: l'*échelle l* (en gros la taille des agrégats) et l'*intensité* (liée à l'importance des gradients microscopiques de concentration).

Dans un macromélangeur parfait ( $E(t): 1/\tau \exp(-t/\tau)$ ), le modèle IEM (Interaction par Echange avec la Moyenne) permet de représenter des états de micromélange intermédiaires au moyen d'un *temps caractéristique de micromélange*  $t_m$  tel que l'évolution de la concentration dans un agrégat d'âge  $\alpha$  est donnée par

$$\frac{dC}{d\alpha} = \frac{\bar{C} - C}{t_m} + \mathcal{R}$$

où  $\mathcal{R}$  est le débit de production chimique et  $\bar{C}$  la concentration moyenne dans le réacteur

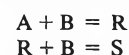
$$\bar{C} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} C(\alpha) e^{-\alpha/\tau} d\alpha$$

## 3. Mesure des paramètres de micromélange

On peut accéder à  $t_m$  par voie physique ou par voie chimique. Les méthodes physiques font appel à des traceurs. Par exemple, dans un réacteur agité continu, on injecte deux courants séparés dont l'un est marqué. Au moyen d'une sonde ponctuelle et sensible à la présence du traceur, on relève l'histogramme des fluctuations de concentration. Celui-ci est d'autant plus étalé que la ségrégation est plus importante. A l'aide d'un modèle convenable, on remonte de cette distribution au temps de micromélange  $t_m$ .

Les méthodes chimiques utilisent le fait que le taux de conversion ou le rendement en certains intermédiaires peut être très sensible au mode de mise au contact des réactifs à l'échelle moléculaire.

On utilisera par exemple des réactions simples infiniment rapides, ou de cinétique connue:  $A + B \rightarrow$  produits  
ou encore des réactions consécutives concurrentes rapides



A et B étant apportés par des courants séparés, le taux de conversion de A (ou B) dans le premier cas, le rendement en intermédiaire R dans le second permettent de calculer le temps de micromélange  $t_m$ . La méthode exige bien entendu que le temps de réaction  $t_R$  soit de l'ordre de grandeur ou inférieur à  $t_m$ .

## 4. Tentative d'interprétation des phénomènes de micromélange dans un réacteur agité: processus élémentaires

Que recouvre le temps de micromélange  $t_m$ ? Une première interprétation consiste à imaginer que les agrégats de fluide sont soumis à des processus de coalescence-redispersion de fréquence  $\omega$ . On montre alors que  $t_m \approx 4/\omega$ .

Une seconde interprétation consiste à supposer que les agrégats frais commencent d'abord à être «épluchés» par leur surface extérieure: c'est le modèle de l'*agrégat érodé*. Au bout du temps  $t_e$ , ils atteignent une taille limite  $l$  en dessous de laquelle la turbulence est incapable de les réduire. Le micromélange s'effectue alors uniquement par diffusion moléculaire avec le temps caractéristique  $t_D \approx l^2/D$  c'est le modèle de *mélangeage par diffusion*. Suivant les cas,  $t_m$  est une image de  $t_e$  ou de  $t_D$ . Il existe bien entendu des régimes mixtes où coexistent ces deux processus.

## 5. Exemples expérimentaux

Les concepts rapidement exposés ci-dessus sont illustrés par une série d'exemples:

- mesure de l'intensité de ségrégation par injection de traceurs en régime permanent
- mise en évidence de la phase d'érosion des agrégats par la méthode chimique (iodation de l'acétone)
- compétition réaction-diffusion en réacteur agité continu et semi-fermé (hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle, du diacétate de glycol. Iodation du paracrésol - nitration des aromatiques - couplage d'un dérivé diazoïque).
- régime mixte érosion-diffusion (hydrolyse alcaline du nitrométhane)
- micromélange et polymérisation en continu, influence sur la répartition des masses moléculaires (polymérisation du styrène et de l'acétate de vinyle en solution).

## 6. Conclusion

Les phénomènes de micromélange peuvent avoir une grande importance pratique: réactions de précipitation, de neutralisation, réactions consécutives concurrentes rapides, réactions biochimiques, réactions en milieu visqueux, polymérisations, réactions de combustion etc...

Il reste encore beaucoup à faire pour les comprendre, les représenter par des modèles simples et prévoir a priori les temps de micromélange dans les réacteurs industriels.

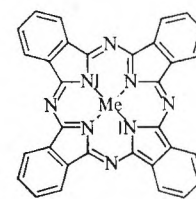
Réciproquement, la chimie s'avère une sonde très sensible pour l'étude du mélangeage turbulent. L'un des problèmes essentiels qui reste à résoudre est de relier l'échelle de ségrégation  $l$  aux microéchelles de la théorie de la turbulence (Kolmogorov, Batchelor, Corrsin etc...). Ceci constituerait un pas décisif en direction d'une théorie prédictive a priori. Autoréférent

## Korrigenda

Irrtümlicherweise wurde in der Arbeit «Stand und Entwicklungsrichtungen der Brennstoffzellenforschung» in CHIMIA 34 (1980) 58, Ausgabe 2/80 auf der Seite 63 die Strukturformeln von Phtalocyanin und Tetraphenylporphyrin verwechselt. Richtig sollte es heissen:



Tetraphenylporphyrin (TPP)



Phthalocyanin (Pc)

## Corrigenda

In the paper "Dye-Fibre-Interrelations in Acrylic Fibres" by I. Holme (CHIMIA 34 [1980] 115) the captions to the two dye structures have been transposed. The top formula is red azo cationic dye and the lower structure is the blue anthraquinone cationic dye.

# Praxis, Technik

## Hellraumfilme für graphische und reprographische Anwendungen \*



J. Verelst \*\*  
F & E Laboratories  
Agfa-Gevaert (Belgien)

### Abstract

Contact films permitting roomlight handling have to meet important requirements in respect to available light sources for their exposure and also in terms of image quality. Practical methods for assessing image quality are dealt with in detail. Next a number of non-silver photochemical materials are reviewed by explaining their basic mechanism with an indication of their principal advantages and also their constraints. Finally an account is given of the particularities of silverhalide based roomlight films: emulsion parameters, processing conditions and image quality are discussed in detail.

Mit dieser Übersicht wird beabsichtigt, einen generellen Überblick derjenigen photographischen Kopierverfahren zu geben, die eine Verarbeitung im Hellraum gestatten, und die insbesondere in der graphischen Industrie eingesetzt werden können.

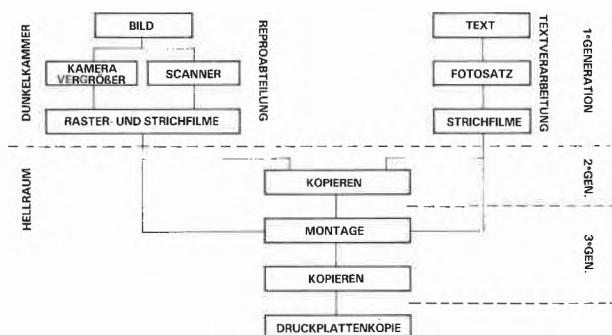


Abb. 1: Arbeitsablauf einer graphischen Reproabteilung

### 1.1. Einführung – Definition des Einsatzgebietes

Betrachten wir kurz den Arbeitsablauf einer graphischen Reproabteilung, wie sie in Offset- oder Buch-

druckbetrieben vorkommt. In einer ersten Stufe werden Texte und Bilder in das gewünschte Format und in die richtige «Kodierung» umgewandelt und nachher an die Montageabteilung abgeliefert. In dieser Abteilung werden Texte und Bilder in den richtigen Seitenumbruch zusammengebracht. Meistens wird diese Montagearbeit durch die Verwendung von geeigneten Kontaktkopierverfahren so organisiert, dass man endgültig einen «glatten» Film bekommt, mit dem man ohne weiteres die Druckformkopye verfolgen kann.

Die Montagearbeit sowie die Retusche finden normalerweise im Hellraum statt. Die Belichtung und Entwicklung der Kopierfilme musste wegen der Benutzung von relativ hochempfindlichen Materialien in der Dunkelkammer gemacht werden. Übrigens war dort auch die automatische Entwicklungsmaschine aufgestellt. Seit einigen Jahren aber hat die Bereitstellung von besseren Lichtquellen, von geeigneten Hellraumfilmen und von ökonomisch attraktiven Strichentwicklungsmaschinen eine Verlagerung der gesamten Kontaktkopierarbeiten in die hellen Montageräume gestattet. Diese Dezentralisierung der Photographie bietet verschiedene Vorteile:

- Zeitverlust durch Hin- und Herlaufen in die Dunkelkammer und Wartezeiten vor den Verarbeitungsmaschinen werden ausgeschaltet
- Bessere Einhaltung und kürzere Fertigungstermine
- Bessere visuelle Kontrolle der Passergenauigkeit beim Kopieren
  - wodurch – bessere Qualität
  - weniger Wiederholungen
- Humanisieren des Arbeitsplatzes

### 1.2. Definition der Ansprüche

Die Einsatzmöglichkeiten eines Hellraumkopiersystems in der Praxis sind von einer Reihe Voraussetzungen abhängig. Bezüglich der sensitometrischen Eigenschaften müssen wir erwähnen:

- Die Empfindlichkeit muss eine unkritische und doch nicht zu lange Belichtungszeit auf den käuflichen Belichtungsgeräten ermöglichen.
- Die Filme sollen so unempfindlich wie möglich gegen Raumbeleuchtung sein.
- Eine hohe Schwärzung innerhalb des spektralen Empfindlichkeitsgebietes der Druckplatte soll während der Druckplattenkopye gegen Durchschlag sichern: Beim Kopieren von Offsetplatten genügt eine Dichte von etwa 3,5, im Fall der Photopolymerhochdruckplatten werden Dichten über 4,0 benötigt.

\* Vortrag gehalten am Photographischen Institut der ETH, Sommersemester 1979.

\*\* J. Verelst, F & E Laboratories, Agfa-Gevaert, Belgien

- Im allgemeinen bevorzugen die Reprographen und die Montagefachleute eine neutral schwarze Dekkung.
- Eine relativ steile Gradation ist erwünscht: Manchmal muss man Rasteraufnahmen kopieren mit recht unscharfen Rasterpunkten. Man erwartet aber, dass die Kopie scharf definierte Rasterpunkte zeigt.
- Niedrige Grundschleierwerte und geringe Restanfärbung sind erwünscht, und besonders beim Herstellen von Überlegern im Tiefdruck sind sie eine strenge Notwendigkeit.
- Bezüglich der Bildqualität kann man feststellen, dass die Reproduktionen von Rasterpunkten und feinsten Strichen mit dem höchsten Mass an Vorlagentreue realisiert werden müssen. Dieses fordert eine MÜF, die bis in genügend hohe Ortsfrequenzen gelangt.
- Das Filmentwicklungsverfahren soll schnell, bequem und reproduzierbar verlaufen.
- Preisgünstige Maschinen
- Umweltfreundliche Chemie
- Die partielle Abschwächbarkeit von Rastern und die Radierbarkeit von Strichen ist gewünscht. Die Oberflächen müssen so beschaffen sein, dass die herkömmlichen Abdecklacke benutzt werden können.
- Massänderungen dürfen im Absolutwert nie 0,1 bis 0,2 mm überschreiten, besonders bei der Farbproduktion. Da es sich sehr häufig um grosse Formate handelt, müssen die Filme deshalb eine hervorragende Masshaltigkeit besitzen.
- Elektrostatische Eigenschaften
- Anti-Newtonsichten

## 2. Voraussetzungen für praxisreife Hellraumkopierverfahren

### 2.1. Für Hellraumkopie geeignete Lichtquellen

Alle photographischen Materialien, die einigermaßen für Hellraumarbeiten in Betracht kommen, haben eine relativ geringe Lichtempfindlichkeit. Strahlungsdosen im Gebiet von  $3.10^4$  mJ/m<sup>2</sup> bis  $10^7$  mJ/m<sup>2</sup>, wobei die spektrale Empfindlichkeit vorzugsweise im UV-Gebiet von 340 bis 400 nm liegen muss, sind notwendig.

Für die Praxis brauchbare Belichtungszeiten sind normalerweise nicht kürzer als etwa 5 Sekunden, da sonst das Belichtungssystem zu kritisch zu steuern ist; Zeiten länger als etwa 30 Sekunden beeinträchtigen aber die Produktivität.

Es gibt verschiedene Arten von Lichtquellen, womit man in diesem Arbeitsgebiet operieren kann:

2.1.1. *Kohlenbogen* wurden bis vor 20 Jahren fast universell für die Belichtung von Pigmentpapier und sämtlichen chemigraphischen Druckformen verwendet. Sie sind aber jetzt wegen ihres schmutzigen Metalloxid-dampfes und wegen ihrer Störungsanfälligkeit ausser Gebrauch gekommen.

2.1.2. *Hochdruck-Quecksilberbrenner* wurden früher auch viel in der Chemigraphie als Kopierlampen ver-

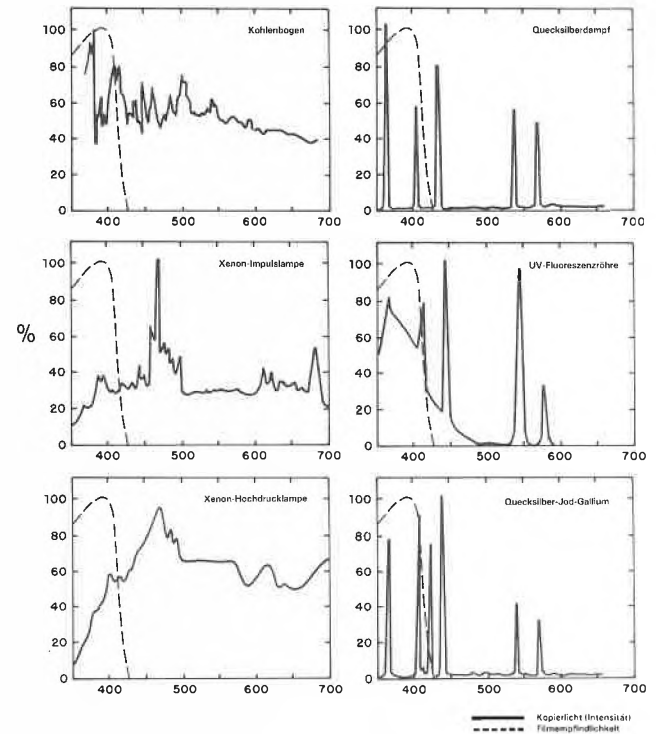


Abb. 2: Für Hellraum-Kopie geeignete Lichtquellen

wendet. Die spektrale Lichtverteilung war aber auf die Linien des Hg-Emissionsspektrums konzentriert, und weil nur wenige Emissionslinien innerhalb des richtigen Wellenlängengebietes vorkommen, war die Ausbeute relativ ungünstig. Überdies wurde das Hartmetall der Elektroden durch die hohe Temperatur verdampft und rasch als ein brauner opaker Metallspiegel auf den Quartzkolben niedergeschlagen, so dass sich die Lichtemission dauernd in Funktion der Lebensdauer änderte. Einigermaßen reproduzierbare Belichtungen waren mit diesen Lichtquellen denn auch kaum zu erwarten.

2.1.3. *Pulsierende Xenonlampen* wurden in den sechziger Jahren in die Reprographie eingeführt. Wegen der fast äquinergetischen Lichtverteilung über das ganze sichtbare Spektrum, wurde diese Lichtquelle als ideal für Ausleuchtung von Vergrösserern und Kameras für Farbauszugsarbeiten eingesetzt. Da auch starke Leistungen, d.h. von 1 bis 24 kW, erreichbar waren, wurde auch der Einsatz in der Plattenkopie viele Jahre vorgezogen. Leider hatten diese Xenonröhren nur eine relativ schwache Emission im nahen UV, wodurch die Zweckmässigkeit beim Belichten von nur UV-empfindlichen Materialien recht niedrig war. Dies ist auch der Fall mit den meisten Hellraumfilmen, so dass wir die Benutzung von Xenon-Röhren hier nur als eine zeitliche Abhilfe empfehlen dürfen.

2.1.4. *UV-Fluoreszenzröhren* bieten Vorteile infolge ihrer relativ guten Strahlungsemission pro Watt und durch ihre billige Speiseschaltung. Mit einer Anordnung verschiedener Röhren nebeneinander in einer

Ebene kann man die notwendige Lichtstärke erreichen. Solche Anordnungen wurden z. B. in der Dokumentkopie mit niedrigempfindlichen Photomaterialien sowie auch in der Pigmentkopie im Tiefdruck benutzt. Zu beachten ist aber der sehr diffuse Charakter der emittierten Strahlen dieser Lichtquellen. Bei der Kontaktkopie von Rasterbildern geben Stäubchen zwischen der Vorlage und dem Kopiematerial Anlass zu störenden Überstrahlungseffekten, die durch Fachleute als «Sonnen» bezeichnet werden. Vorausgesetzt, dass nur Text- und Stricharbeiten kopiert werden müssen, können diese «Black light»-Röhren zur Belichtung von Hellraumfilmen eingesetzt werden.

#### 2.1.5. Metalldotierte Halogen-Quecksilber-Hochdruckbrenner

Die Technologie der Hochdruck-Quecksilberrohre wurde am Ende der sechziger Jahre durch die sogenannte Dotierungstechnik wesentlich verbessert.

Durch Zufügung kleiner Mengen gewisser Schwermetalle zu der Quecksilberfüllung gelingt es, die spektrale Emission in gezielten Teilen des Spektrums zu steigern. Sogar eine optimale Abstimmung auf die spektrale Empfindlichkeit von gegebenen photographischen Schichten wird dadurch ermöglicht. Besonders Eisen und Gallium rufen eine starke Konzentration sehr intensiver Spektrallinien in dem kurzwelligen Spektralbereich hervor, wodurch eine erhebliche Effizienzsteigerung beim Belichten sämtlicher Hellraumkopiermaterialien erreicht wird.

Die Zugabe von Halogenen zum Quecksilberplasma beseitigt andererseits den hässlichen Niederschlag von Elektrodenmaterial auf den Quarzkolben und gewährleistet damit eine stabilere Leuchtstärke während der Lebensdauer des Strahlers.

Für die Druckplattenkopie verwendet man Strahler mit einer Leistung von 2 bis 4 kW. Für die Hellraumfilmkopie neigt man zu einer Standardisierung auf 1-kW-Röhren, die überdies mittels einer Sparschaltung noch auf 400 W betrieben werden können. Weil der Abstand zur Kopierebene je nach der Grösse des Kopierrahmens 60 bis 80 cm beträgt, wirken diese räumlich gedrängten Strahler wie eine Punktlichtquelle, was eine Voraussetzung für die Kopie feiner Rasterbilder ist.

#### 2.2. Bildqualität kontrastreicher Kopierfilme

Im Prinzip lässt sich die Bildqualität eines photographischen schwarz/weiss-Materials durch 4 phänomenologische Funktionen beschreiben:

- Die makrosensitometrische Funktion  $D(\log E)$
- Die optische Streuung
- Die chemische Streuung
- Die Körnigkeit

Die drei letztgenannten Funktionen beschreiben das Verhalten eines Photosystems in dem Ortsfrequenzraum. In Laiensprache übersetzt bedeutet das: Mit welcher Effizienz werden immer feiner werdende Bildelemente reproduziert?

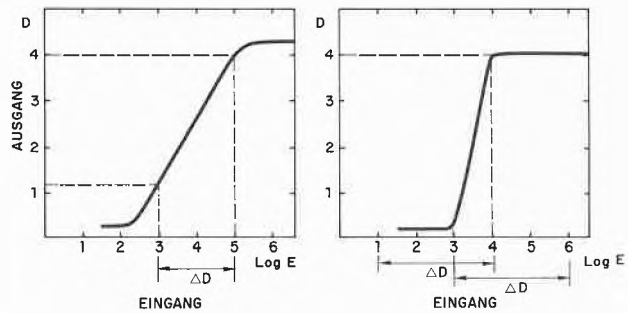


Abb. 3: Lineare und nicht-lineare Wiedergabe

Für manche Halbtonsysteme führt die Analyse der Bildqualität mit Hilfe dieser 4 Funktionen zu gut interpretierbaren Resultaten, in der Annahme, dass Eingangs- und Ausgangssignale innerhalb des linearen Wiedergabebereiches der  $D(\log E)$ -Kurve begrenzt sind. In praktischen Fällen kann es schwierig sein, optische MÜF, chemische Streuung und Körnigkeit getrennt zu bestimmen, aber oft ist dann die totale, durch Kontaktbelichtung erreichte, photographische MÜF des Materials eine sinnvolle Charakterisierung. Für kontrastreiche Kopierfilme ist dieses Modell nicht ohne weiteres brauchbar. Wegen des grossen Kontrastumfangs der angebotenen Originale und der steilen Gradation der Kontaktfilme ist die Linearitätsbedingung nicht erfüllt.

Die Abb. 3 zeigt, wie man ein Strichoriginal mit Kontrast 3 auf eine Emulsion mit Gradient 4 und  $D_{\max} = 4$  reproduziert. Der Belichtungsspielraum ist 2 log E-Einheiten. Wenn die optische Streuung gleich 0 wäre, ist für jede Belichtungsdosis innerhalb des Belichtungsspielraums die Strichwiedergabe genau. Falls eine optische Streuung in der Emulsion auftritt, wird eine Änderung der Lichtdosis eine Kantenverschiebung zur Folge haben. Diese Kantenverschiebung entspricht bei Negativkopie meistens einer Strichverbreiterung (oder Rasterpunktausdehnung), bei Direktpositivkopie einer Strichverschmälerung.

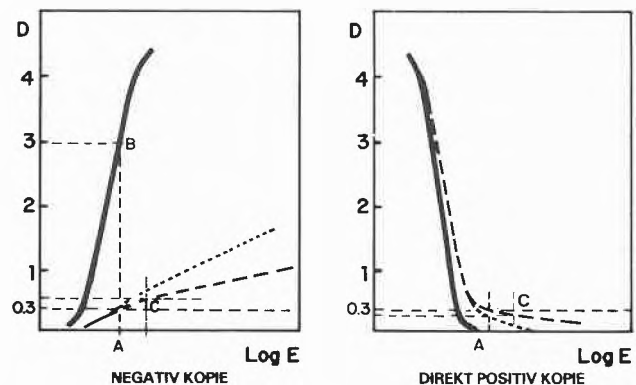


Abb. 4: Modifizierte Watter-Methode

Die modifizierte Watter-Methode stellt ein bequemes Verfahren dar, um die Kantenverschiebung in Funk-

tion zur Belichtung zu bestimmen. Ein Filmstreifen wird zur Hälfte mit einem guten Strichraster mit z. B. 60  $\mu\text{m}$  breiten Strichen und mit gleich breiten Zwischenräumen abgedeckt. Über den ganzen Filmstreifen und das Raster kommt ein Graukeil mit genügend grossem Dichteumfang, z. B. 3. Diese Anordnung ergibt nach dem Belichten und Entwickeln gleichzeitig die makrosensitometrische Kurve und die Strichrasterkopie mit zunehmender Belichtung. Durch Messung der Strichbreiten im Mikroskop oder durch eine integrierende Dichtemessung kann man die Strichkopie auswerten. Das Diagramm (4) zeigt die normale  $D(\log E)$ -Kurve und die damit übereinstimmend sich ändernde integrale Dichte des Strichrasters. Hieraus ermittelt sich, welche Belichtung (A) die «genaue Wiedergabe» schafft und welche Schwärzung der Striche damit übereinstimmt (B). Ein ideales Kopiermaterial würde ab Punkt A einen horizontalen Verlauf der integralen Dichte ergeben. Je stärker die Streuungseffekte in der Emulsion sind, um so steiler ist der Verlauf. Wenn man eine tolerierte Kantenverschiebung voraussetzt, kann man die entsprechende integrale Dichte berechnen. Hiermit kann man dann die grösstzulässige Belichtung bestimmen. Demnach liegt zwischen A und C der Belichtungsspielraum.

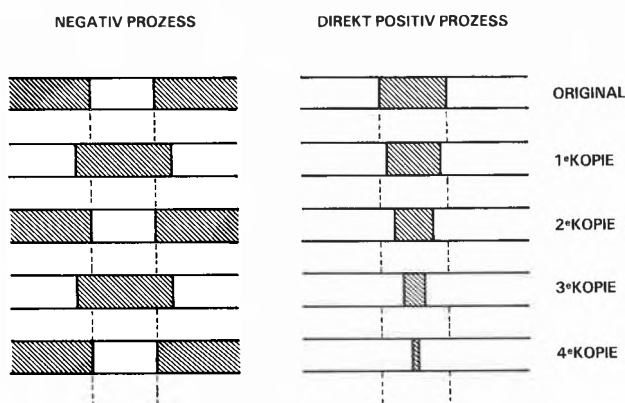


Abb. 5: Kantenverschiebung bei Generationskopien

Im Hinblick auf die Organisation praktischer Kopierprozesse müssen wir noch erwähnen, dass die Kantenverschiebung bei aufeinanderfolgenden Generationen mit Negativkopiersystemen jede zweite Stufe kompensiert wird. Bei Direktpositivprozessen dagegen wirkt die Kantenverschiebung kumulativ, was schon bei einer relativ mässigen optischen Streuung eine nicht zulässige Bildverzerrung oder Degenerierung verursacht. Auch ist zu beachten, dass eine Direktpositivkopie ein seitenverkehrtes Bild gibt. Ein seitenrichtiges Duplikat mit genauer Abbildung der Bildelemente erreicht man nur durch zweimalige Negativkopie. Wegen diesem Umstand wird in manchen Produktionsketten die Negativkopie bevorzugt.

### 3. Beschreibung der vorhandenen Hellraumkopierverfahren

#### 3.1. Silberfreie Verfahren

##### 3.1.1. Die Diazofilme

Die Diazotypiematerialien auf Filmschichtträgern werden seit Jahren in der industriellen Reprographie angewandt. Wegen ihrer recht niedrigen Lichtempfindlichkeit sind sie als in Hellraum verarbeitbare Materialien zu betrachten.

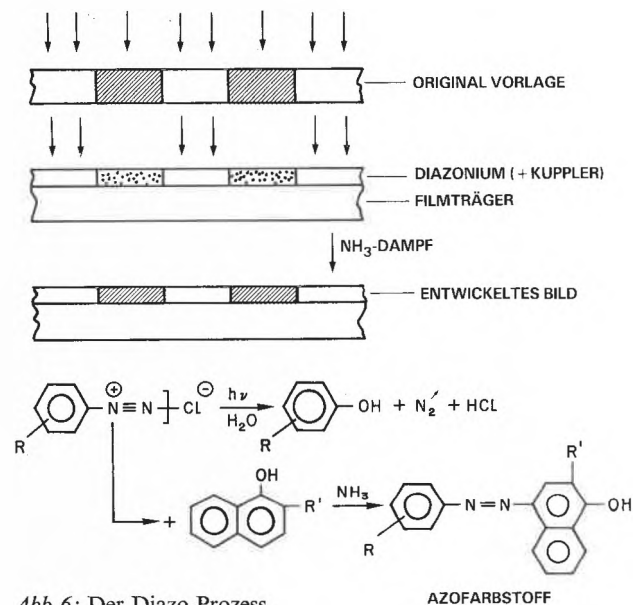


Abb. 6: Der Diazo-Prozess

Ihre Wirkung basiert auf der Zersetzbarkeit von Aryldiazoniumsalzen durch Licht. Andererseits haben die Aryldiazoniumsalze die Fähigkeit, durch Reaktion mit geeigneten Kupplern wie Phenolen oder Arylaminen die sogenannten Azofarbstoffe zu erzeugen.

Auf einen transparenten Schichtträger zieht man eine Schicht, die aus einem Bindemittel, einem Diazoniumsalz, einem sauren Stabilisator und gegebenenfalls schon aus einem Kuppler besteht. Im letzteren Fall spricht man von Zweikomponenten-Diazofilm, der in Ammoniakdampf entwickelt wird, was man als Trockenverarbeitung bezeichnet. Wenn die Schicht selbst keinen Kuppler enthält, muss man den Kuppler mittels der alkalischen Entwicklerlösung heranzuführen. Ein solches Einkomponentenmaterial kann nur in einem flüssigen Verarbeitungsbad entwickelt werden.

Beim Belichten geht durch die transparenten Teile des Originals eine Lichtmenge, die genügt, um alles anwesende Diazoniumsalz zu zersetzen. Während der Entwicklung reagiert an den nicht-belichteten Bildstellen das Diazoniumsalz mit dem Kuppler, und der lichtabsorbierende Azofarbstoff wird aufgebaut.

Die spektrale Empfindlichkeit der Diazoniumsalze umfasst das UV- und das kurzwellige sichtbare Licht, d. h. von 360 bis 450 nm. Da beim Belichten das Diazoniumsalz vollständig zerstört werden muss, muss

man einen Kompromiss schliessen zwischen der effektiven Empfindlichkeit (je grösser, um so weniger Diazoniumsalz) und der erreichbaren Dichte (proportional zu der Menge Diazoniumsalz). Deswegen sind mit Diazofilmen, die in noch bequemen Zeitspannen belichtbar sind, Dichten mit Maximalwerten von nur 2,5 erreichbar. Selbst dann sind noch Lichtdosen von  $10^6$  bis  $10^7$   $\text{mJ/m}^2$  notwendig. Weil die Bilderzeugung auf einem Molekularprozess innerhalb eines nicht streuenden Mediums basiert, können im Prinzip sehr hohe räumliche Frequenzen aufgelöst werden. Diese werden aber nur in Zweikomponentenmaterialien völlig ausgenutzt, weil im Fall von Einkomponentenmaterialien die flüssige Entwicklung Anlass gibt zu Diffusionsvorgängen, die die Kantenschärfe des erzeugten Bildes herabsetzen.

Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, wirksame Lichthofschuttschichten auszuarbeiten, die z.B. in  $\text{NH}_3$ -Dampf völlig ausbleichen. Deshalb reagieren die meisten Diazofilme auf Überbelichtung mit Informationsverlust. Beim Duplizieren feiner Rasterbilder werden die kleinen Rasterpunkte am stärksten verschlechtert, besonders wenn man Lichtquellen mit einem stark diffusen Charakter verwendet.

Diazofilme haben sich mit ihrem guten Auflösungsvermögen und ihrer einfachen Verarbeitung in der industriellen Reprographie und im Mikrofilmgebiet recht gut bewährt. Anwendungen im graphischen Gewerbe aber sind wegen der genannten Einschränkungen bescheiden geblieben.

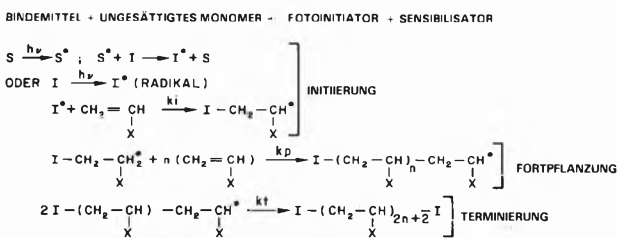


Abb. 7: Einzelvorgänge der Photopolymerisation

3.1.2. Auswaschverfahren – Photopolymerisation

Mit Photopolymeren kann man lichtempfindliche Systeme aufbauen, in denen ein photochemischer Prozess spontane und bleibende Änderungen der physikalischen Eigenschaften hervorruft.

Eine typische photopolymerisierbare Zusammensetzung besteht aus einem ungesättigten Monomeren, einem polymeren Bindemittel und einem Photoinitiator, der Strahlungsenergie zu absorbieren vermag, wobei Radikale entstehen, die die Polymerisation des Monomeren in Gang setzen. Das mehrstufige Prinzip der Photopolymerisation sei hier kurz ins Gedächtnis zurückgerufen. Diese Polymerisation bewirkt merkbare Änderungen der physikalischen Eigenschaften des Mediums, wie z.B. der Löslichkeit, der Adhäsion, des Schmelzpunktes, des Brechungsindex usw. Eine

gezielte Herabsetzung der Löslichkeit als Endeffekt wird durch den Einsatz polyfunktioneller Monomere erreicht.

Ausgehend von diesen Prinzipien hat die Firma Du Pont einen silberfreien Duplikatfilm ausgearbeitet, der im Jahre 1977 auf der DRUPA-Ausstellung gezeigt wurde (*Crona-Lite*).

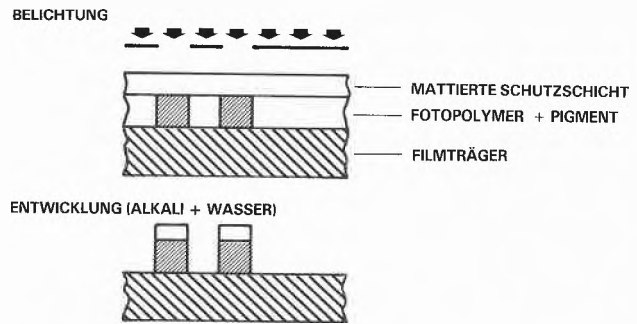


Abb. 8: Aufbau und Verarbeitung der Photopolymeren (Kontaktfilm Crona-Lite [Du Pont])

Abb.8 zeigt den Aufbau des Materials: Auf einem Polyesterfilm sitzt die Photopolymerschicht, die ein schwarzes Pigment enthält. Eine mattierte Deckschicht schützt die bilderzeugende Schicht vor mechanischen Einflüssen und erlaubt das störungsfreie Ansaugen im Vakuumkopierrahmen. Die spektrale Empfindlichkeit der Photopolymerschicht gestattet die Verarbeitung in hellem gelbem Raumlicht.

Als Lichtquellen werden die dotierten Quecksilber-Metall-Halogenlampen von 1000 Watt in den üblichen Kontaktkasten empfohlen. In einem solchen System genügt eine Belichtungszeit von 10 bis 15 Sekunden. Die Weiterverarbeitung kann in einem dreistufigen Durchlaufgerät durchgeführt werden:

- Eine Vorentwicklung in einer schwach alkalischen Lösung
- Das Auswaschen der nicht-belichteten und deshalb löslich gebliebenen Bildelemente durch Besprühen mit Wasser, wobei ein negatives Reliefbild entsteht
- Das Trocknen des Filmes

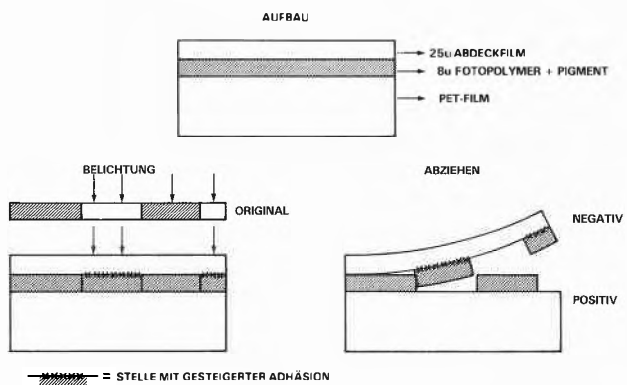


Abb. 9: Aufbau und Verarbeitung im Photoadhäsionsverfahren (z.B. Crolux)

Die ganze Verarbeitung läuft in kaum 20 Sekunden ab. Nach Angabe des Herstellers sind die Wiedergabeeigenschaften des *Crona-Lite*-Filmes gleich denen der besten Silberhalogenid-Kontaktfilme.

Bis heute wurde dieses Material wegen uns unbekannter Gründe noch nicht für den Markt freigegeben.

3.1.3. Ausreissverfahren – Photodelaminierung

Die Adhäsion oder Klebekraft zwischen 2 Schichten kann durch Einstrahlung von Lichtenergie bildgemäss herabgesetzt oder gesteigert werden. Dieses Phänomen erlaubt also Bildherstellungsverfahren, in denen die Weiterverarbeitung nach dem Belichten bloss aus einem mechanischen Abziehvorgang besteht.

Seit etwa 1965 wurden manche Arbeiten auf diesem Gebiet durchgeführt, und eine fast unübersehbare Reihe von Verfahren- und Materialvarianten ist in der Literatur und in Patenten beschrieben. In dieser Arbeit beschränken wir uns auf zwei Systeme, die als reprographische Kontaktfilme in der Praxis gezeigt oder verkauft werden.

Unser erstes Beispiel, bei welchem die Belichtung eine Adhäsionszunahme hervorruft, ist *Crolux* von Du Pont. Das Material wird für die Reproduktion von Konstruktionsplänen benutzt. Die Abbildung 9 zeigt den Materialaufbau: eine etwa 8 µm dicke, schwarz pigmentierte Photopolymerschicht auf einem 100 oder 175 µm dicken Polyäthylenterephthalatfilm. Ein 25 µm dicker Film aus dem gleichen Material deckt die Photopolymerschicht ab. Der dicke Trägerfilm hat eine aufgeraute Oberfläche wie die üblichen Zeichenfilme, und die unbelichtete Photopolymerschicht haftet stärker an dieser Oberfläche als an der des Deckfilmes. Die Photopolymerschicht ist in solcher Weise abgemischt, dass ihre Kohäsionskraft grösser ist als die Adhäsionskraft an den beiden Polyesteroberflächen. Also bleibt die Photopolymerschicht beim Auseinanderziehen in unbelichtetem Zustand völlig auf dem Basisfilm sitzen.

Eine UV-Belichtung durch den Abdeckfilm hin erhöht aber die Adhäsion an dieser Oberfläche dermassen, dass beim Auseinanderziehen die Photopolymerschicht von der Basisoberfläche abreisst. Auf diese Weise entsteht ein direkt-positives Duplikat des Originals. Ein besonderer Vorteil dieses Duplikates liegt in der leichten Korrigierbarkeit der Bildelemente, genau wie bei «Wash-off»-Materialien. Beim Einsatz in den Arbeitsprozess muss beachtet werden, dass man auf diese Weise seitenverkehrte Duplikate bekommt. Unseres Wissens wurde nicht versucht, ein ähnliches Material auf Klarfilm für graphische Anwendungen auszuarbeiten.

*Kimoto-Exdar*

Mit dem *Exdar*-Film der japanischen Firma Kimoto liegt ein typisches Beispiel vor, wo die Adhäsion zwischen 2 Schichten durch Belichtung herabgesetzt wird. Auf den üblichen Polyesterfilm (1) ist eine Aluminiumschicht (2) aufgedampft. Darauf kommt die lichtempfindliche Schicht (3), die ausser einem polymeren Bindemittel Diazoniumsalze oder Arylazide enthält. Diese Schicht ist mittels einer Haftschrift (4) mit einem Polyester-Deckfilm verbunden. Wiederum sind die Kohäsionskräfte grösser als die Adhäsionskräfte an den Grenzflächen 1-2 und 2-3. Die Adhäsionskräfte an 3-4 und 4-5 sind sehr gross. In unbelichtetem Zustand ist die Adhäsion 1-2 kleiner als 2-3: also wird die Aluminiumschicht 2 beim Auseinanderziehen vom Träger abgezogen. Beim Belichten wird in der Schicht 3 Stickstoff freigesetzt, der einen Adhäsionsverlust an der Grenzfläche 2-3 hervorruft. Eine allgemeine Erwärmung des Materials auf etwa 80°C steigert diese Wirkung. Beim Auseinanderziehen wird an den belichteten Stellen der Aluminiumspiegel auf dem Basismaterial 1 zurückbleiben.

*Exdar*-Filme wurden im Jahre 1977 in verschiedenen europäischen Ländern in der Praxis ausprobiert, aber im Augenblick ist das Material noch nicht für den Verkauf freigegeben.

3.1.4. Ein Metallfilm-Photoresist System «Gevaline»

– Zum Gebrauch im graphischen Gewerbe und in der Reprographie

Dieses basiert auf einer neuen Kombination von zwei Technologien: der Vakuumbedampfung zur Erzeugung einer Bildschicht und der Photolöslichmachen bzw. dem Photopolymerisation, um die erforderliche Lichtempfindlichkeit zu erzielen.

*Stanford Ovshinsky* und seine Mitarbeiter können sich die originelle Idee zum Verdienst anrechnen. Sie haben die Technik der Photolithographie (wie angewandt in der Herstellung von integrierten Schaltungen) ausgebaut, um einen hochleistungsfähigen Duplikat-Film darstellen zu können.

Der Film besteht aus einer Polyesterunterlage, auf der eine feine Metallschicht durch Vakuumbedampfung abgesetzt wird. Diese Metallschicht wird dann mit

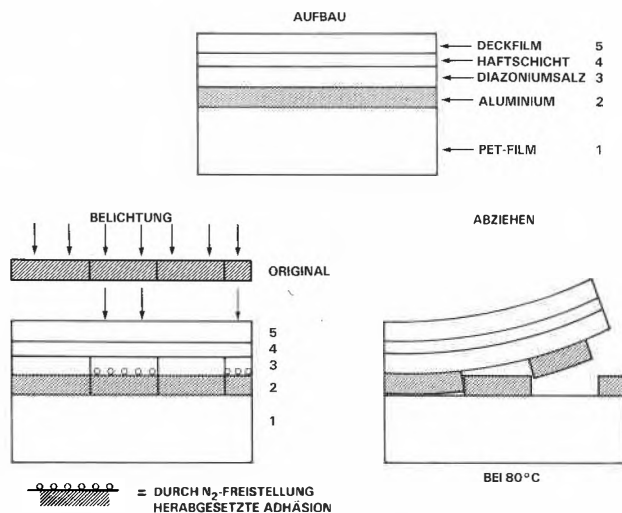


Abb. 10: Aufbau und Verarbeitung im Photodelaminierungsverfahren (z. B. Endar-Kimoto)



Abb. 11: Das Metallfilm-Photoresistsystem (Gevaline)

einer geeigneten Photolackschicht beschichtet. Die Belichtung dieses Filmes durch eine Transparentvorlage liefert eine bildgemässe Differenzierung der Löslichkeit des Photolacks. Nach der Entwicklung der Photolackschicht wird das Bild sichtbar gemacht, was durch Wegätzen der Metallschicht an den freigelegten Stellen erfolgt.

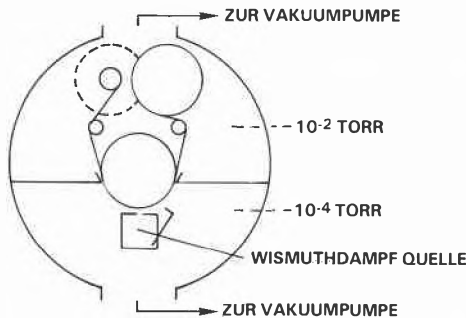


Abb. 12: Aufdampfen der Bildschicht im Vakuum

**Die Bildschicht**

Die Bildschicht besteht aus einem aufgedampften Wismutfilm von ungefähr 150 nm Dicke. Dieser wird von einer feststehenden Verdampfungsquelle des Metalls auf einen bewegenden Film hergestellt. Eine ähnliche Technologie wird bei der Herstellung von Polyesterkondensatoren benutzt.

Die Wahl von Wismut ist folgendermassen begründet:

- seine Verfügbarkeit und sein niedriger Preis
- sein relativ niedriger Schmelzpunkt
- die Möglichkeit, durch die Steuerung der Auf-

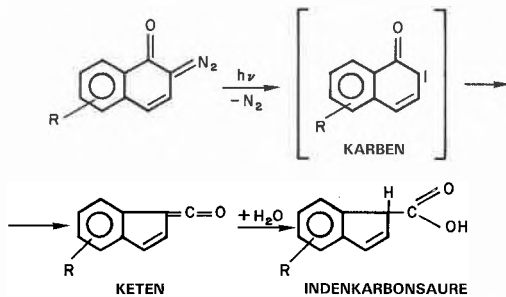


Abb. 13: Photosolubilisierung eines Chinondiazides

- dampfungsbedingungen eine schwarze statt eine spiegelnde Oberfläche zu bekommen
- die gute Ätzbarkeit des Wismuts in saurem oxydierendem Medium
- seine Umweltfreundlichkeit

**Die positive Photolackschicht**

Der positiv wirkende Film ist mit einem Photolack beschichtet, zusammengesetzt aus einem Phenol-Formaldehyd-Harz als Bindemittel und aus einem Chinondiazidderivat als lichtempfindlicher Substanz. Durch Belichtung wird das Chinondiazid in ein Keten zerlegt, das mit Wasser aus der Umgebung in eine wasserlösliche Inden-Carbonsäure umgelagert wird.

Die Empfindlichkeit des Photolacks und sein Entwicklungsraum werden vor allem durch das Verhältnis vom Bindemittel zum Chinondiazid und durch die Dicke der Schicht bestimmt.

**Die negative Photolackschicht**

Als negativer Photolack wird ein Photopolymerisationssystem benutzt. Es basiert auf den folgenden Komponenten: ein alkalilösliches Bindemittel, ein polyfunktionelles Monomere und ein Oximester als Photo-Initiator. Die Spektralempfindlichkeit dieses Systems erreicht ihr Maximum bei 300 nm. Der Zusatz eines Dialkylaminobenzophenonderivats, wie z. B. Michler's Keton, erweitert die Empfindlichkeit zu grösseren Wellenlängen. Dadurch wird die Spektralempfindlichkeit auf die Emission des Quecksilberstrahlers abgestimmt und so die Empfindlichkeit des Systems dem positiven Material angeglichen.

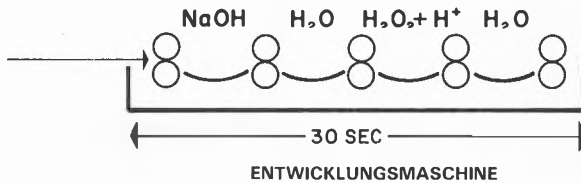


Abb. 14: Verarbeitung des Metallfilm-Photoresistmaterials (Gevaline)

**Die Verarbeitung**

Die Filme werden in einem Vierbad-Entwicklungsgerät verarbeitet. Die Entwicklung des Photolacks erfolgt in der ersten Wanne mit einer verdünnten Ätznatronlösung. In der zweiten Schale wird gewässert. Das Ätzen der Metallbildschicht geschieht in der 3. Wanne mit einer sauren Natriumperboratlösung. Die Endwässerung wird in der 4. Schale durchgeführt. Der ganze Prozess, von der Eingabe bis zum Austritt, dauert 30 s.

**Die photographischen Eigenschaften**

Die neuen Filme sind sehr unempfindlich gegen Überbelichtung, weil der sehr dünne, nicht-streuende Photolack zusammen mit der schwarzen Wismutschicht jede Lichtstreuung und Überstrahlung fast völlig aus-

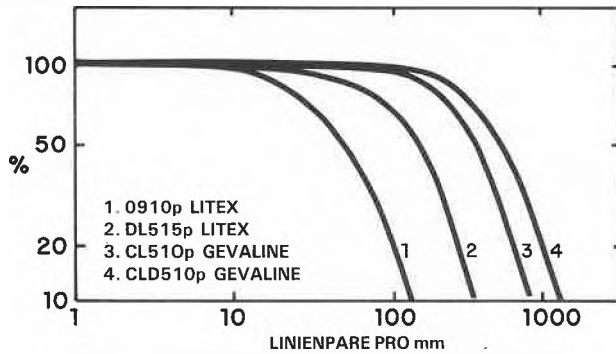


Abb. 15: Die photographischen Modulationsübertragungsfunktionen von Hellraumfilmen und hochempfindlichen AgX-Filmen

schliesst. Dies ergibt eine Modulationsübertragungsfunktion, welche mit mehr als 500 Linienpaaren pro Millimeter noch eine brauchbare Reproduktion erlaubt. In der Praxis bedeutet dies, dass der Belichtungsspielraum fast immer nur durch den Kontrast des Originals beschränkt wird.

Die Genauigkeit, womit die Rasterpunkte oder die feinsten Striche reproduziert werden, wird kaum durch das Belichtungsverhalten der Photolackschicht beeinflusst. Als einziger Einfluss auf die Wiedergabetreue bleibt die Unterätzung der Metallschicht. Mit optimalen Ätzbädern ist diese Unterätzung bis auf  $1\ \mu\text{m}$  reduziert worden. Fehler dieser Grösse sind mit einfachen optischen Techniken noch kaum zu messen.

Diese Genauigkeit ist mehr als ausreichend für das Kopieren oder das Reproduzieren feinsten Rasterarbeiten. Die neuen Filme zeigen tatsächlich eine geringere Rasterumfangverkürzung als sonstige Kopierfilme.

Die Masshaltigkeit dieser Filme ist ebensogut wie die der unbeschichteten Polyesterfilme, weil weder der Photolack noch die Metallschicht messbare Kräfte auf die Filmbasis ausüben.

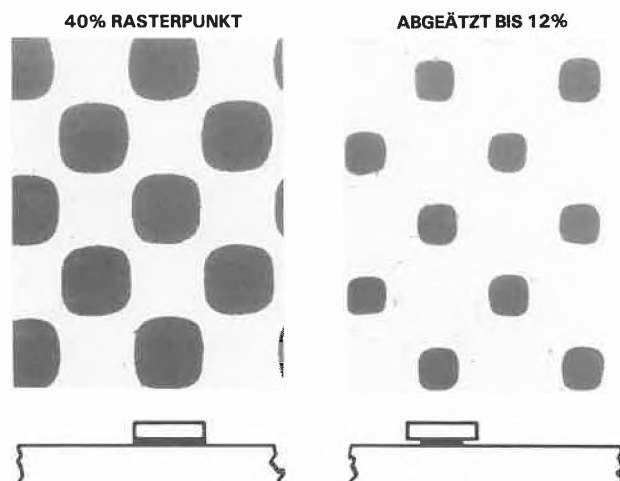


Abb. 16: Die Ätzbarkeit von Rasterpunkten des neuen Gevaline-Films

### Das Abschwächverhalten

Die vortreffliche Abschwächbarkeit ist eine sehr wichtige Eigenschaft dieser neuen Filme. Jede Rasterpunktgrösse kann in beliebigem Masse abgeschwächt werden, ohne dass die Deckung des restlichen Rasterpunktes berührt wird. Dieses Verhalten wird erklärt durch die permanente Abdeckung des Rasterpunktes mit Photolack, die nur den Zutritt von Ätzflüssigkeit an den Rändern der Metallbilder erlaubt.

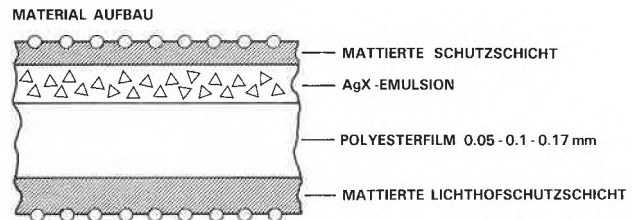


Abb. 17: Der Aufbau eines Silberhalogenid-Hellraumfilmes

### 3.2. Silberhalogenid-Kontaktfilme

Die meisten AgX-Hellraumkontaktfilme haben einen Schichtaufbau ähnlich dem der üblichen graphischen Filme. Eine masshaltige Polyesterfilmunterlage (1), normalerweise in drei Dicken:  $0,05\ \text{mm}$ , wobei bei der Weiterverwendung das Kopieren durch die Rückseite vorgenommen wird, also für Seitenumkehr;  $0,10\ \text{mm}$  ist die Dicke für generelle Zwecke;  $0,17\ \text{mm}$  für Anwendungen, bei denen eine hohe Masshaltigkeit eine Voraussetzung ist.

Die AgCl- oder AgCl-Br-Emulsion (2) ist meistens möglichst dünnsschichtig vergossen, wegen Minimalisierung der Lichtstreuung und wegen der guten maschinellen Verarbeitbarkeit. Die Rückschicht (3) enthält Farbstoffe, die im spektralen Empfindlichkeitsgebiet der Emulsion einen Lichthofschutz bewirken, während die Auftragsdicke auf die beste Planlage des Filmes abgestimmt ist.

An Vorder- und Rückseite befinden sich ausserdem die leicht mattierte Schutzschichten (4 und 5), die im Vakuumrahmen einen gleichmässigen Kontaktvorgang ohne Bildung von Newtonringen gewährleisten.

3.2.1. Wie erreicht man die gewünschte Raumlichtunempfindlichkeit?

3.2.1.1. In den meisten Kontaktfilmen benutzt man eine normale, niedrigempfindliche, nicht-spektral-sensibilisierte AgCl-Emulsion. Mittels eines Filterfarbstoffes, der zwischen 400 und 500 nm absorbiert, lässt sich die Emulsionsschicht von kurzweiligem Raumlicht abschirmen. Dieser Filterfarbstoff muss andererseits eine möglichst gute Transparenz im nahen UV besitzen, um noch eine effiziente bildmässige Belichtung zu gestatten. Eine längere Exponierung im Raumlicht kann noch eine Schleierbildung hervorrufen. Deshalb wird oft empfohlen, beim Einsatz solcher Materialien die Raumlichtquellen doch noch mit einem Gelbfilter abzusichern. Andererseits kann ein unvoll-

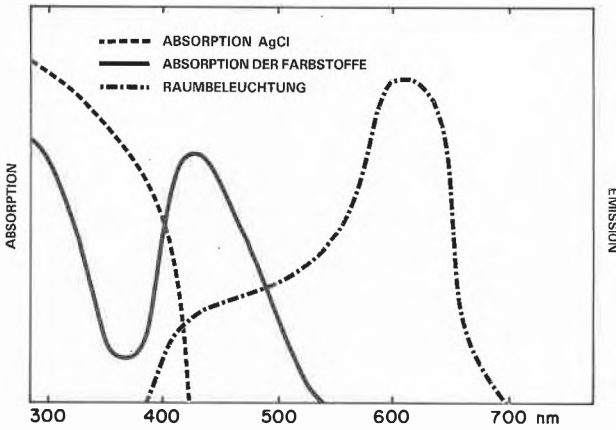
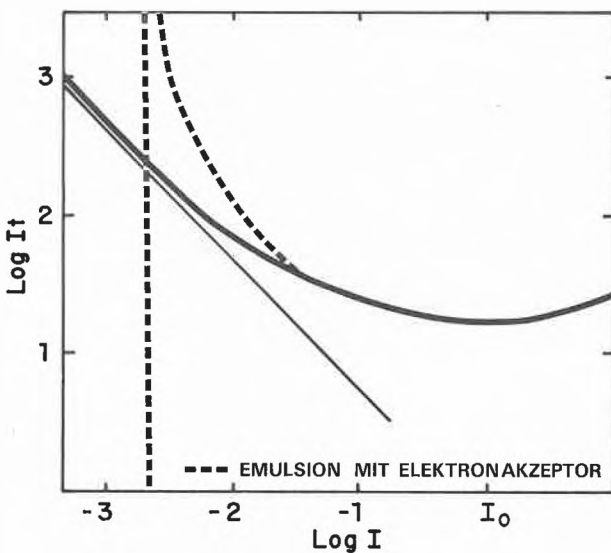


Abb. 18: Raumlichtschutz durch Farbstoffe



$$\text{Log } It = c + \text{Log} \left[ \left( \frac{I}{I_0} \right)^a + \left( \frac{I}{I_0} \right)^{-a} \right]$$

$I_0$  auf 1 normiert

für  $I$  klein

$$\text{Log } It = c - a \text{Log } I \text{ oder } C = It \frac{1}{1+a}$$

Abb. 19: Raumlichtschutz durch Reziprozitätsfehler

ständiges Auswaschen dieses Farbstoffes vorkommen, vor allem in Schnellentwicklungssystemen.

3.2.1.2. In dem Agfa-Gevaert-Raumlicht-Negativfilm wird eine bequemere Lösung des Problems erreicht durch den Einsatz einer AgCl-Emulsion mit einem ausgezeichneten «Langzeitreziprozitätsfehler». Erinnern wir uns kurz an die Definition des Langzeitreziprozitätsfehlers. Die Abb. 19 zeigt die Beziehung zwischen dem Logarithmus der Lichtmenge, notwendig, um eine vorgegebene Dichte zu erreichen, und dem Logarithmus der Lichtintensität. Nach Hahn ist

$$\text{log } It = C + \text{log} \left[ \left( \frac{I}{I_0} \right)^a + \left( \frac{I}{I_0} \right)^{-a} \right]$$

$I_0$  wird auf 1 normiert. Für kleine Werte von  $I$  ist  $\text{log } It = c - a \text{log } I$  oder

$$\varepsilon = It \frac{1}{1+a} \text{ in dem } \frac{1}{1+a} = p, \text{ der Schwarzschildexponent.}$$

Weil die Raumlichtintensität um 3 bis 4 Grössenordnungen kleiner sein kann als die Kopiebelichtung, kann also bei speziellen Emulsionen z.B. 2 bis 3 Dekaden Empfindlichkeitsdifferenz erreicht werden. Durch Zusatz von Elektronakzeptoren kann man die «niedrige Intensitätsempfindlichkeit» noch weiter herabsetzen. Der Agfa-Gevaert-Negativ-Hellraumfilm DL 515 p wird sogar bei ungefiltertem indirektem Tageslicht bei einer einstündigen Belichtung mit 300 Lux überhaupt nicht angeschleiert.

### 3.2.2. Belichtung

Alle vorher erwähnten Lichtquellen können verwendet werden, aber die dotierten Quecksilber-Halogenlampen sind zu bevorzugen. In einer Entfernung von 60–80 cm vom Kopierahmen ergeben diese Belichtungszeiten von 5 bis 10 Sekunden. Die absolute Empfindlichkeit liegt zwischen  $10^4$  und  $10^5 \text{ mJ/m}^2$ .

### 3.2.3. Die Entwicklung

Die meisten Hellraumkontaktfilme können in den verschiedensten Entwicklern verarbeitet werden: Lith-Bäder, wie z.B. G 9 Multirange oder G 90D Resox, schnelle Strichentwickler auf Metol-Hydrochinonbasis wie GRP 7, oder sogar richtige Halbtonentwickler wie G 5 oder G 7. Der DL 515 p von Agfa-Gevaert ist durch seinen sehr breiten Entwicklungsspielraum in all diesen Bädern in fast allen Durchlauf-Entwicklungsmaschinen zu verarbeiten. Die Tabelle zeigt für die verschiedenen Verarbeitungsvarianten die sensitometrischen Ergebnisse. Sogar bei den grössten Durchlaufgeschwindigkeiten werden die erforderlichen Werte von Dichte und Gradient erreicht. Bei den niedrigsten Durchlaufgeschwindigkeiten bleiben diese Werte fast ungeändert gleich wie die recht niedrigen Grundschleierwerte.

Tabelle 1: Verarbeitung des Agfa-Gevaert-Hellraum-Negativfilms DL515p

ENTWICKLER	ZEIT	SCHLEIER	D <sub>max</sub>	$\bar{G}$
G 9 MR 26°C	58''	0.03	4.2	3.4
PAKO G24/2	3'10''	0.04	>5	3.6
G 90 D 26°C	58''	0.03	4.6	3.4
PAKONOLITH	2'20''	0.04	>5	3.8
GRP 7 35°C	13''	0.03	4.1	3.8
PAKOUICK	78''	0.04	>5	5.0
G 5 c 26°C	48''	0.03	4.3	4.5
PAKOTONE	3'30''	0.03	>5	4.6

### 3.2.4. Bildeigenschaften

Die Hellraumfilme verschiedener Hersteller ergeben einen bedeutend niedrigeren Gradientwert als normale

Lith- und Linefilme. Der Belichtungs- und Entwicklungsspielraum ist dagegen bedeutend grösser.

Die feinsten Striche, die sich auf diesem Film reproduzieren lassen, sind  $5\ \mu\text{m}$  breit. Eine Überbelichtung mit  $0,3\ \log E$  ergibt eine Zunahme der Strichbreite bis  $9\ \mu\text{m}$ ,  $0,6\ \log E$  bringt uns  $14\ \mu\text{m}$ . Im letzten Fall spricht man also von einer Kantenverschiebung von  $4,5\ \mu\text{m}$ . Beim Reproduzieren von Rasterbildern mit einer Lineatur von 60 Linien pro Zentimeter führen Kantenverschiebungen dieser Grösse zu kaum festzustellenden Tonwertverschiebungen.

Es gibt Hellraumkontaktfilme anderer Hersteller, die einen noch grösseren Belichtungsspielraum bieten, aber damit sind einige Einschränkungen bei der praktischen Verwendung in Kauf zu nehmen:

- Das Wegbelichten von Schnittkanten einer Montage wird schwieriger.
- Bei der Negativkopie werden Staubteilchen an den Kopierflächen abgebildet.
- Das Vergrössern von Rasterpunkten durch Überbelichten ist kaum möglich.
- Die kopierten Rastertöne können nicht abgeschwächt werden.

Genauere Rasterkopie und Schnittkantenwegbelichtung sind streitige Ansprüche: ein Kompromiss wird erfahrungsgemäss durch die Kombination eines nicht zu hohen Gradienten mit einem dosierten Grad von Lichtstreuung innerhalb der Emulsionsschicht erreicht.

Tabelle 2: Hauptmerkmale der sämtlichen Hellraumkopiersysteme

FILMTYPE	SENSITOMETRIE			BILDQUAL. MUF 50%	BEMERKUNGEN
	S	D <sub>max</sub>	G		
DIAZO TROCKEN	10 <sup>7</sup>	2,5a3,5	3 à 5	300 à 800	NH <sub>3</sub> DAMPF
DIAZO NASS	10 <sup>7</sup>	2,5a3,5	3 à 5	50 à 200	
CRONA-LITE	10 <sup>5</sup>	>4	?	?	FÜR KONSTRUKTIONSPÄNE *KANTENFEHLER EXTREM ABSCHWÄCHEN MÖGLICH
CROLUX	10 <sup>6</sup>	ca. 2	>10	mat	
KIMOTO "EXDAR"	10 <sup>7</sup>	>5	>10	<50*	
GEVALINE	10 <sup>6</sup>	>5	>10	500 à 800	
AgX FILM	5 · 10 <sup>4</sup>	>4	4 à 5	100 à 200	
DL 515p	5 · 10 <sup>4</sup>	>4	4 à 5	100 à 200	KOMPATIBEL RAUMLICHT UNEMPFFINDLICH

#### 4. Schlussfolgerungen

Zum Schluss werden die besprochenen Hellraumkopiersysteme in einer Tabelle zusammengetragen und mit ihren markantesten Eigenschaften gekennzeichnet. Diazofilme sind relativ unempfindlich und zeigen eine begrenzte nicht-neutrale Deckung. Die beste Bildqualität wird nur mit NH<sub>3</sub>-Dampfentwicklung erreicht, wobei eine Geruchsbelastung im Arbeitsraum kaum zu vermeiden ist.

Über *Crona-Lite* sind nur wenig Daten vorhanden.

Das *Crolux*-System zeichnet sich durch seine einfache Verarbeitung aus: Auseinanderziehen genügt! Bis jetzt ist aber nur ein mattiertes Material im Handel, und deshalb bleibt die Verwendung auf Zeichenbüros beschränkt.

Obwohl das Exdar-Material auch ein «Peel-apart»-System ist, müssen wir bemerken, dass eine gleichmässige Erwärmung auf 80°C notwendig ist. Dies erfordert einen speziellen Aufwand. In den uns bekannten Versuchen gab das Auseinanderziehen Anlass zu störenden Kantenverzerrungen. Vielleicht wurde das Verfahren deshalb noch nicht kommerzialisiert.

Die neu ausgearbeiteten silberfreien Gevaline-Filme zeichnen sich durch eine ausserordentliche Kopiertreue und durch ihre unbegrenzte Abschwächbarkeit aus. Beide Materialien, negativ und direktpositiv, werden in den nächsten Monaten in einer ersten Reihe von Praxisversuchen ausprobiert werden.

Hellraumkopierfilme auf Basis von Silberhalogenid-emulsionen bieten augenscheinlich die meisten Freiheitsgrade zur Produktoptimierung. Für den Fachmann liegt die Verarbeitung dieser Filme am nächsten bei den bestehenden Arbeitsweisen: Der grosse Belichtungs- und Verarbeitungsspielraum und die Abschwächbarkeit waren immer sehr geschätzte Möglichkeiten.

Zum Schluss können wir behaupten, dass der Trend zur Hellraumkopie durch ein reiches Angebot von Kopierverfahren ermöglicht wird, ein Angebot, das in der nächsten Zukunft sicher noch weiter ausgebaut wird.

#### Zusammenfassung

In Verbindung mit geeigneten Lichtquellen werden mehr und mehr Raumlicht-Kontaktfilme eingesetzt. Ihre praktische Anwendung und die teilweise sehr guten photographischen Eigenschaften werden im Detail beschrieben. Neben diesen Silberhalogenidschichten existieren verschiedene Kontaktmaterialien für analoge Anwendungszwecke auf nicht-silber-Basis. Es wird ein Überblick über diese Verfahren, deren Funktionsweise sowie ihre Vor- und Nachteile gegeben.

#### Bibliographie

- 1 Herbert Wendelmuth: Rationelle Herstellung glatter Filme für die Offsetmontage. Druck Print 3 (1979) p.193.
- 2 Dietmar Werner: Auf der Suche nach zukunftsweisenden Möglichkeiten in der Filmkontaktkopie. Druckspiegel 32 (1977) 5, p.331.
- 3 D. Reichel: Neue Einsatzmöglichkeiten für Diazotypiefilme. Fachhefte - Bulletin Technique (1975) nr.3, blz. 126-132.
- 4 P. De Maayer, U. Laridon und G. Verbeke: A metal-photoresist film system, 5th International Congress on Reprography, 18 June 1979, Praha.
- 5 J. Verelst: Hellraumfilme auf Basis von Halogenemulsionen, VLG-GLV-IARIGAI-Symposium, Nov. 1979, Wien.

## Die Wechselwirkung einiger Badkomponenten in einem (klassischen) Farbentwicklungsbad \*,\*\*



G. Crawack\*\*\*  
E. Merck, Darmstadt

### Summary

The separation of a color developer base on the surface of a color development bath is described, referred to in technical jargon (according to the degree of contamination) as «tar formation», which can occur when color development baths are not properly set. Here, temporarily difficult to dissolve sodium carbonate decahydrate, inadequate stirring and impure benzyl alcohol interact directly.

Zur Erläuterung der wechselseitigen Beeinflussung einiger Badkomponenten in einem Farbentwicklungsbad ist es notwendig, die Funktionen der Bestandteile zu kennen.

Gehen wir darum die einzelnen Funktionen anhand der Zusammensetzung eines ME-4-Farbentwicklungsades [1] einmal durch:

Tabelle 1:

#### ME-4 Formulierung

Kalkschuttmittel	2 g
Benzylalkohol	4,5 ml
Natriumsulfit, wfr.	7,5 g
tri-Natriumphosphat-12-Hydrat	36,0 g
Natriumbromid	0,9 g
Kaliumjodid	0,09 g
Natriumhydroxyd	3,25 g
Citrazinsäure	1,5 g
Farbentwickler-3	11,0 g
Äthylendiamin	3,0 g
tert. Butylaminoboran	0,07 g
mit Wasser auf	1,0 Lt.
pH bei 27°C.	11,65

Das Kalkschuttmittel, das in überwiegender Masse vom Kopierwerksleiter frei wählbar ist, dient zur Mas-

\* Eingegangen am 7. Januar 1980

Auszug aus einem Kolloquiumsvortrag, gehalten am 29. November 1979 am Photographischen Institut der ETH-Zürich

\*\* Unter dem Begriff «klassisch» soll hier das chromogene Prinzip verstanden werden. Spezialverfahren wie das Technicolor-Verfahren, das Silberfarbbleichverfahren und die Sofortbild-Verfahren als Nassverarbeitungsverfahren sind auszuschliessen oder werden nicht berührt.

\*\*\* Gustav Crawack, Dipl.-Chem., E. Merck, Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt 1

kierung der Wasserhärte, Benzylalkohol als Lösungsvermittler (und Anlöser für die in der Emulsion befindlichen Kuppler), Natriumsulfit als Oxidationsschutzmittel, tri-Natriumphosphat-12-hydrat ist das Alkali, um den erforderlichen pH-Wert einzustellen, und zwar in Funktion eines Puffers.

Der Puffer kommt dadurch zustande, dass die Zugabe der sauren Substanzen von Citrazinsäure und Farbentwicklersalzen di-Natriumphosphat entstehen lässt, so dass wir ein di-Natriumhydrogenphosphat/tri-Natriumphosphat-Puffer vorliegen haben, obwohl wir nur tri-Natriumphosphat zugesetzt haben.

In dieser speziellen Rezeptur muss sogar der Puffer durch Zugabe von NaOH noch nach der Seite des tri-Phosphates verschoben werden. Ohne NaOH würde der pH-Wert nur bei etwa 11,0 liegen.

Natriumbromid und Kaliumjodid sind Verzögerer, Citrazinsäure wirkt als Kupplungskonkurrent [2], Farbentwickler 3 als chromogenes Agens, Äthylendiamin als Beschleuniger zur Erhöhung der Entwicklungsgeschwindigkeit, insbesondere der untersten Farbschichten im Film, tert.-Butylaminoboran als Zweitverschleierungsmittel [3].

Die gängige Herstellung einer Entwicklerlösung ist bei Praktikern im allgemeinen bekannt: Man schüttet nicht alles auf einmal in den Behälter hinein, das wäre eine «Mixtura mirabilis», sondern es gilt, die Vorschriften der Hersteller zu beachten. Diese lauten: «Chemikalien in der Reihenfolge der Rezeptur lösen und jeweils die nächste Substanz erst nach vollständigem Lösen der Vorgängersubstanz hinzusetzen.» Trotzdem beobachtet man oft eine Ölabscheidung auf der Oberfläche der Lösung. Die zunächst erste Reaktion ist im allgemeinen der Verdacht auf eine unzureichende Qualität des Farbentwicklers.

Das Problem ist der Übergang des in Wasser leicht löslichen Farbentwicklersalzes in die in Wasser verhältnismässig schwer lösliche freie Base.

Ein zweiter Aspekt ist der, dass das Salz oxidationsunempfindlich, die freie Base aber extrem oxidationsempfindlich ist. Diese, möglicherweise durch Oxidation verlorengegangene Reduktionskraft, die ja zur Entwicklung des Bildes benötigt wird, muss aber geschützt werden. Da die freie Base spezifisch leichter ist als die vorgelegte Salzlösung, beginnt sie aufzuschwimmen und wird damit an der Oberfläche des Bades einer verstärkten Luftsauerstoffoxidation ausgesetzt. Das was schlechthin als «Teerabscheidung» benannt wird, ist eine Mischung aus sauberer freier Base und oxidiert braunschwarzer Farbentwicklerbase. Diesen Handhabungsfehler gilt es zu vermeiden.

a) Der Einfluss von nicht vollständig gelöstem Alkali auf die Ölabscheidung

Ganz prägnant kann dieser Fehler gemacht werden, wenn das im Rezept verwendete Alkali nicht vollständig gelöst ist.

Ein häufig im Farbwärkungsbad verwendetes Alkali ist Natriumcarbonat. Die für Entwicklerrezepturen eingesetzten Formen sind: die wasserfreie Form und das Monohydrat. Beim Lösungsvorgang bildet sich zunächst das Decahydrat, das sich vorübergehend als Bodensatz niederschlagen kann. Kommt nun ein solcher Bodensatz mit noch nicht verrührtem oder vollständig aufgelöstem Farbwärklershydrochlorid oder Farbwärklersulfat in Berührung, so findet eine örtliche Überalkalisierung statt infolge freiwerdender Reaktionswärme. Abb.1 stellt diesen Vorgang bildlich dar.

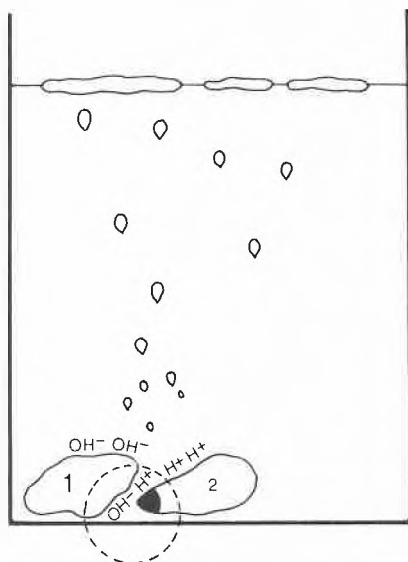


Abb. 1: Örtliche Erwärmung durch freiwerdende Neutralisationswärme bewirkt, dass freiwerdende Base leichter zu Tröpfchen zusammenfindet und aufsteigt.

- 1 = Natriumcarbonat Decahydrat als vorübergehend schwerlöslicher Bodensatz  
2 = Farbwärklersalz

Die starke Alkalisierung bewirkt also mit der freiwerdenden Neutralisationswärme, dass die Lösung sich örtlich erwärmt und die freiwerdende Base leichter zu Tröpfchen zusammenfindet (siehe Abbildung) und schliesslich aufschwimmt (aufsteigt).

Die freie Base schliesslich, die oben schwimmt, ist stark luftoxidationsempfindlich und dadurch findet eine Verfärbung nach braunrot statt, die wie eine «Teerbildung» erscheint. Wie kann man diese vermeiden?

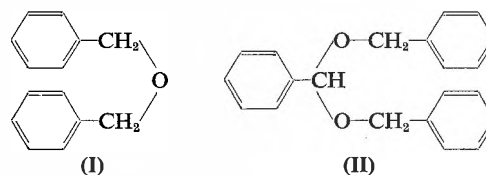
1. Die Überalkalisierung vermeiden,
2. tatsächlich warten und rühren bis die zugesetzte Chemikalie vollständig gelöst ist bevor die nächste ins Bad gegeben wird; insbesondere nach Lösen des Alkalis.

Aus der Praxis ein ganz einfacher Ratschlag, wie Öl- abscheidung bzw. Teerbildung mit Sicherheit zu umgehen ist: Das Farbwärklersalz separat in Wasser lösen und als wässrige Lösung, nicht als kristalline Festsubstanz, langsam unter gutem Rühren in die übrige Basislösung einlaufen lassen.

#### b) Der Einfluss des Benzylalkohols

Dem Benzylalkohol kommt eine besondere Bedeutung im Wechselspiel der Badkomponenten, Farbwärklersalz/freie Base zu.

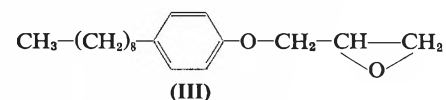
Benzylalkohol technischer Qualität kann bis zu 1% mit Dibenzyläther (I) [4] und/oder Benzaldehyd-dibenzylacetal (II), beide in Wasser unlöslich, verunreinigt sein. Beide Verbindungen können unter Umständen den Fehler der «Teerbildung» noch verstärken, indem sie selbst als Kristallisationskeime in der Reihe der Teerbildung mitgerissen werden.



Lange gestandener und dem Sonnenlicht ausgesetzter Benzylalkohol neigt zur Bildung von Benzaldehyd und Benzoylperoxid. Erhöhtes Peroxid bewirkt aber, dass ständig neue Mengen Benzylalkohol zu Benzaldehyd weiteroxidiert werden. Wenn aber der Benzaldehydgehalt über ein vertretbares Mass von 0,01% hinausgeht, nimmt die Blauempfindlichkeit eines entsprechenden Negativfilms ab und der Rotkontrast nimmt zu.

Der Peroxidgehalt wird titrimetrisch bestimmt und die Eignung eines Benzylalkohols für Farbwärkungs-bäder kann folgendermassen getestet werden: Eine 3%ige Lösung von Benzylalkohol in Wasser muss klar sein. Wenn das der Fall ist, ist solcher Benzylalkohol zu verwenden.

Neuerdings hat sich für einen neu eingeführten Papierentwicklungsprozess ein neuer Lösungsmittel, um Benzylalkohol schneller zu lösen, angeboten. Es ist ein Polymeres des Nonylphenoxiglycidol (III) [5],



von dem pro Liter Farbwärkungsbad 200 mg (oder 0,4 ml einer 50%igen Lösung) verwendet werden, die ein schnelleres Lösen des relativ schwerlöslichen Benzylalkohols in Wasser (40 g/l) bewirken sollen. Die lösungsvermittelnde Wirkung dieses Glycidyläthers [5] ist bereits auf andere Systeme erprobt worden.

Eine Teerabscheidung auf der Oberfläche eines Farbwärkungs-bades lässt also absolut keine Rückschlüsse auf die Qualität des eingesetzten Farbwärklers zu.

Nach Beendigung des Kolloquiums und nach Zusammenschreiben des hier veröffentlichten Auszuges kam uns die Arbeit von *J. W. Kleppe* [6] zur Kenntnis.

Es wird in dieser Arbeit in anderem Zusammenhang vorsichtig das gleiche Problem der Farbentwickler-Abscheidung geschildert, dessen Ursache gleichfalls in bisher noch unbekanntem Verunreinigungen des «alcohol», wahrscheinlich ist Benzylalkohol gemeint, liegen soll, so dass für den «Benzyl»(?)alkohol eine neue ANSI-Spezifikation wünschenswert wird.

#### Verdankung

Für die dieser Arbeit zuteil gewordene Unterstützung danke ich Herrn Dr. Baron.

#### Zusammenfassung

Es wird auf der Oberfläche eines Farbentwicklungsbad die Abscheidung einer Farbentwicklerbase beschrieben, die im Fachjargon (je nach Verschmutzungsgrad) als «Teerbildung» bezeichnet wird und bei unsachgemäßem Ansetzen von Farbentwicklungsbadern auftreten kann. Vorübergehend schwerlösliches Natriumcarbonat Decahydrat, ungenügendes Rühren und unreiner Benzylalkohol stehen dabei in unmittelbarer Wechselwirkung.

#### Anmerkungen und Literatur

- 1 *P. Glafkides*: *Chimie et Physique Photographiques*, 4. Auflage, 1976, Seite 758.
- 2 DAS 1002198 Eastman Kodak Co., DOS 2456076 Eastman Kodak Co. Unter einem Kupplungskonkurrenten versteht man die Eigenschaft einer chemischen Verbindung mit überschüssigem EOP zu einem leichthydrolysierbaren Farbstoff zu kuppeln und damit Farbstoffe mit zu grosser Deckkraft abzuschwächen und somit praktisch eine Farbaufhellung zu bewirken.
- 3 Ein chemisches Umkehragens oder Zweitverschleierungsmittel ist ein schwaches Reduktionsmittel, das praktisch das im Erstentwicklungsbad eines Farbumkehrfilmes verbleibende Silberhalogenid anreduziert, so dass nur Entwicklungskeime (also gerade eben ein Schleier) gebildet werden, von denen ausgehend das Farbentwicklungsagens die vollständige Reduktion zum metallischen Silber vornehmen kann.
- 4 Ullmann Encyklopädie, 4. Auflage 1974, Verlag Chemie, Weinheim, Band 8, 438; *S. O. Lawesson und C. Berglund*: *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 40.
- 5 US 3579466, FR 1528187, JAP 7718047; *Chem. Abstr.* 87 (1977), 15169c.
- 6 *J. W. Kleppe*: *J. Appl. Photogr. Eng.* 5 (1979) 134 u. 135.



## Behandlung photographischer Abwässer. Ein Umweltschutzproblem von wirtschaftlicher Bedeutung

W. Grossmann, Russikon

#### Abstract

The chemical treatment of photographic effluents (eg. oxydation, precipitation) increases the production costs of photographic laboratories and should therefore be considered only as the last step of a series of measures to abate pollution.

The main measures are: Recycling of chemical solutions wherever possible, complete recovery of silver, economic use of water, energy recovery by heat exchangers. A carefully planned package of measures achieves pollution control and increases at the same time the profitability of a photographic laboratory.

Dass industrielle Abwässer nicht unbehandelt in offene Gewässer geleitet werden dürfen, ist heute glücklicherweise allgemein anerkannt. Die Diskussion beginnt erst beim «Was soll gemacht werden» oder beim «Wieviel darf es kosten». Die photographischen Labors, besonders die Grosslabors für die Farbfilm- und Farbbildverarbeitung sind Industriebetriebe, die für die Erzeugung der farbigen Kopien chemische Prozesse benötigen, zu deren Durchführung erhebliche Mengen von Chemikalien eingesetzt werden müssen. Diese

Chemikalien verlassen das Labor weitgehend in unveränderter Form. Es scheint mir daher richtig, zu versuchen, in erster Linie den Chemikalieneinsatz pro Quadratmeter entwickelten Materials auf ein Minimum zu senken, was durch geeignete Recyclingmethoden möglich ist. Ausserdem ist es heute absolut notwendig, das Silber aus den verschiedenen Lösungslösungen und aus dem Waschwasser möglichst 100%ig zurückzugewinnen. Aus diesem Grunde befürworte ich niedrige Toleranzgrenzen für Silber im Abwasser, auch wenn heute erwiesen ist, dass der stabile Silber-Thiosulfat-Komplex bedeutend höhere Konzentrationen zulassen würde und das Silber in Anwesenheit organischer Substanzen relativ schnell als Sulfid ausgefällt wird. Das Löslichkeitsprodukt von Silbersulfid beträgt nur  $10^{-49}$ , so dass keinerlei Gefährdung von dieser Substanz ausgehen kann.

Durch die Eliminierung des Silbers aus dem Abwasser soll in erster Linie dieser wertvolle Rohstoff der Wirtschaft und vor allem der Photographie erhalten bleiben. Silber ist bei der Herstellung photographischer Farbbilder lediglich ein nicht zu ersetzendes Zwischenprodukt. Die dem Amateur ausgelieferten Filme und Farbbilder enthalten kein Silber, so dass theoretisch das Silber 100%ig in die Fabrikation der lichtempfindlichen Materialien zurückgeführt werden könnte. Leider ist dies heute noch lange nicht erreicht; Silberbilanzen und Abwasseranalysen von Grosslabors haben gezeigt, dass meistens nur zwei Drittel der vorhandenen Silbermenge zurückgewonnen wird. Damit gehen in einem Labor, das ca. 1 Million Filme pro Jahr entwickelt und kopiert, etwa 150 kg Silber pro Jahr verloren; extra-

\* Dr. W. Grossmann, Physiko-Chemiker, Wettsteinstrasse 59, CH-8332 Russikon

poliert auf den europäischen Photofinishingmarkt, sind das 40 Tonnen pro Jahr, die mit dem Abwasser verlorengehen!

In der Folge soll ein konkreter Fall behandelt werden: In einem Labor stehen Filmentwicklungsmaschinen für Farbnegativfilme, die mit dem Prozess C 41 arbeiten, Farbpapier-Entwicklungsmaschinen nach dem Ekta-print-2-Prozess und schliesslich Film- und Papierentwicklungen für Schwarz-Weiss. Ziel der Behandlungsmassnahmen soll eine möglichst grosse Verminderung der Abwasserbelastung sein, wobei vorwiegend eine Reduktion des biologischen Sauerstoffbedarfs und der Menge der toxischen Substanzen angestrebt wird.

Als erste Massnahme stellen wir den Ist-Zustand im Labor fest. Dazu gehört die Aufstellung einer vollständigen Prozessbilanz, in der die verarbeiteten Film- und Papiermengen festgehalten werden und daraus die eingebrachte Silbermenge berechnet wird. Andererseits sollen, aufgeschlüsselt nach einzelnen Entwicklungsmaschinen, die eingesetzten Chemikalien, das für die Durchführung der Entwicklungsprozesse verwendete Wasser, und schliesslich auch der Energieverbrauch genau bestimmt werden. Die zurückgewonnene Silbermenge wird ebenfalls erfasst.

Diese Bilanz erlaubt ohne weiteres die Berechnung der Abwasserbelastung, da die Zusammensetzung der Bäder bekannt ist. Auf Grund einer solchen Erhebung können die Massnahmen für ein Labor geplant werden und es ist auch vorausberechenbar, welche Abwasserbelastung nach Durchführung von Recycling und Rückgewinnungsprozessen noch vorliegen wird.

Die Massnahmen, die in einem Labor getroffen werden können, lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- 1) Vorkehrungen, die in jedem Labor ungeachtet der gesetzlichen Vorschriften durchgeführt werden sollten, weil die Investitionen in kürzester Zeit amortisiert werden können. Dazu gehören alle Verbesserungen der Silberrückgewinnung, Einsparungen an Waschwasser durch konzentrationsgesteuerte Wässerung, Fixer Recycling in grösseren Laboratorien.
- 2) Massnahmen, deren Rentabilität von Fall zu Fall bestimmt werden muss, je nach Laborgrösse und jeweiliger Situation, unter Berücksichtigung der Preise für Wasser, Chemikalien usw. Darunter fallen z.B. Wässerungskontrollsysteme für kleinere Maschinen mit geringem Wasserverbrauch, Entwickler-Recycling Systeme, die einen vermehrten Überwachungsaufwand erfordern, Wärme-Rückgewinnung an einzelnen Maschinen.
- 3) Massnahmen, die eindeutig zu einer Erhöhung der Produktionskosten führen, also alle Massnahmen, die das Abwasser am Ausgang des Labors nachbehandeln, z.B. durch Neutralisation, Oxydation oder Fällungsreaktionen. Diese Massnahmen werden dort nötig sein, wo entsprechende Vorschriften über die Qualität des in den Vorfluter einzuleitenden Abwassers bestehen. Es gibt also keine Patentlösung für die Abwasserpro-

bleme der Photolabors, sondern die günstigste Lösung muss in jedem Fall vom Labor zusammen mit einem Abwasserspezialisten ausgearbeitet werden. Das darf aber nicht ein normaler Abwasserfachmann sein, der lediglich die Behandlung der das Labor verlassenden Abwässer vornimmt. Damit erhält man zwar eine funktionierende Lösung, aber eine sehr teure Lösung, da die dabei getroffenen Massnahmen der 3. Gruppe angehören und damit die Produktionskosten im Labor dauernd belasten. Der Fachmann, der die Photofinishingprozesse genau kennt, wird hingegen eine Lösung anbieten, die Massnahmen aller drei Gruppen vernünftig kombiniert, so dass die Anlage im Ganzen gesehen mehr Einsparungen als Belastungen bringt und sich damit in relativ kurzer Zeit amortisieren lässt. Die Entwicklung photographischer Materialien erfolgt heute in allen grösseren Labors maschinell. In jedem Bad entsteht eine Veränderung durch den Entwicklungsvorgang, wobei folgende Einzelfaktoren berücksichtigt werden müssen.

- 1) Chemische Vorgänge durch den Behandlungsprozess
- 2) Chemische Vorgänge, die vom Materialdurchsatz weitgehend unabhängig sind: Luftoxydation, Alterungsprozesse
- 3) Verdünnung oder Kontamination der Lösung durch eingeschleppte Badmengen aus vorhergehenden Behandlungslösungen oder Wässerungen
- 4) Verminderung der wirksamen Lösungsmenge durch Ausschleppung.

Um den Chemikalieneinsatz möglichst gering zu halten, müssen vor allem die Vorgänge 2 bis 4 möglichst unterbunden werden. Die Verschleppung der Lösungen lässt sich nicht ganz vermeiden; so beträgt z.B. das Quellvolumen von einem Quadratmeter Farbpapier ca. 20 ml, die in jedem Fall verschleppt werden. Die tatsächlichen Verschleppungsmengen liegen aber je nach Maschine zwischen 50 und 200 ml pro m<sup>2</sup>! Gute Abstreifer zur Verminderung der auf der Oberfläche mitgeführten Lösungsmengen sind deshalb eine Vorbedingung für den wirtschaftlichen Einsatz der Chemikalien.

Welche Einzelmassnahmen sind nun in unserem Beispiel vorzunehmen?

Beginnen wir beim wichtigsten Grundstoff der photographischen Verarbeitung, beim Wasser. Sowohl zum Ansatz der Behandlungslösungen als auch für alle Waschprozesse wird Wasser benötigt, meist in der Form von Warmwasser im Temperaturbereich von 30 bis 38 Grad. Wasser ist heute teuer geworden und es werden pro Kubikmeter Wasser noch ca. 2 Liter Heizöl verwendet, um die Prozesstemperaturen zu erreichen. Aus diesen Gründen sollte Wasser so sparsam wie möglich eingesetzt werden. Das steht natürlich im Gegensatz zu den Bestrebungen, die Schadstoffkonzentrationen im Abwasser so gering wie möglich zu halten. Es ist unbedingt notwendig, von dieser einseitigen Definition von Konzentrationslimiten wegzu-

kommen, wenigstens da, wo die Verhältnisse es gestatten. Das ist in Europa fast überall der Fall, wo Labors sich in der Nähe von Städten befinden, wo eine kommunale Kläranlage existiert und wo das Abwasser eines Labors einen relativ kleinen Anteil der in der Kläranlage behandelten Abwassermenge darstellt. Es scheint mir viel wichtiger, für ein gegebenes Behandlungsvolumen in einem Labor den Gesamtchemikalieneinsatz soweit wie möglich durch Recyclingprozesse zu reduzieren, als die Konzentration durch Verdünnung zu verkleinern. Eine absichtliche Verdünnung zum Zweck der Konzentrationsverminderung könnte kaum nachgewiesen werden, da die Wässerungen ohne weiteres mit grösseren Durchflussmengen betrieben werden könnten.

Die Wässerung hat den Zweck, den Gehalt an Salzen, meist Fixiersalz, aber auch andere Bestandteile der Behandlungslösungen, auf eine für die Haltbarkeit der Filme bzw. Bilder ungefährliche Konzentration zu reduzieren. Dabei spielt die Endkonzentration pro dm<sup>2</sup> Bildfläche eine Rolle, die aber aus dem Quellvolumen der Emulsion und der Konzentration im letzten Wässerungstank leicht ausgerechnet werden kann. Heute wird in der kommerziellen Verarbeitung von Schwarz-Weiss- und Farbbildern nur noch sogenanntes RC Papier (oder PE Papier) benutzt, bei dem die Papierunterlage durch eine beidseitige Beschichtung mit einer dünnen Polyäthylenfolie gegen Eindringen von Wasser geschützt ist. Wie bei Filmen ist deshalb auch bei Papieren nur die dünne Emulsionsschicht auszuwässern. Das Konzentrationsgleichgewicht zwischen Emulsion und umgebendem Wasser stellt sich nach 10 bis 30 Sek. ein, je nach Emulsionsdicke und Wasserbewegung.

Gemäss Kodak-Angaben ist eine Verdünnung von mindestens 1:100 der Bleichfixierbad-Konzentration in der Emulsionsschicht nötig um ein haltbares Farbbild zu erreichen. Um eine Sicherheitsmarge zu haben, setzen wir eine Verdünnung von 1:200 voraus, bei dem neuen, höherkonzentrierten NR Bleichfixierbad 1:400. Dazu müssen wir bei der Wässerung in einem Tank pro Zeiteinheit 200mal soviel Wasser zufließen lassen, wie Lösung durch das zu entwickelnde Material in den Wässerungstank verschleppt wird. Eine Wässerung in einem einzigen Tank ist unwirtschaftlich, besser ist eine Gegenstromwässerung mit mindestens 2, besser aber 3 oder noch mehr Tanks. Die Wassermengen, die dann für eine einwandfreie Auswässerung notwendig sind, nehmen dabei sehr schnell ab. Diese Zusammenhänge sind seit Jahren bekannt, trotzdem wird die Gegenstromwässerung selten konsequent durchgeführt. Um wirklich mit der minimalen Wassermenge zu waschen, sollte deshalb die Salzkonzentration in einem Tank überwacht werden. Das erfolgt bei mehr als zwei Tanks in Gegenstromanordnung am besten nicht im letzten Tank, sondern etwas weiter vorn, damit die Messung nicht durch wechselnde Eigenleitfähigkeiten des verwendeten Wassers gestört wird.

Die kontrollierte Wässerung spart Wasser und Energie, sie trägt aber auch dazu bei, die Abwassermenge kleiner zu halten, so dass fallweise notwendige Nachbehandlungen einfacher und in kleineren Anlagen durchführbar werden. Die Silberrückgewinnung wird durch die höhere und konstante Silberkonzentration erleichtert. Wenden wir uns den eigentlichen Behandlungsbädern zu, zuerst den Fixier- und Bleichfixierbädern. Mengemässig ist das darin enthaltene Ammoniumthiosulfat das Salz, das am stärksten zur Belastung des Abwassers beiträgt, wenn man den Sauerstoffbedarf für den Abbau als Mass nimmt. Wichtigste Massnahme im Labor soll deshalb die Wiederaufbereitung gebrauchter Fixierbäder sein. Das kann durch eine kontinuierliche Entsilberung auf elektrolytischem Weg stattfinden, wobei durch einen entsprechend zusammengesetzten Regenerator etwas Ammoniumthiosulfat ergänzt wird (um die Verdünnung durch eingeschlepptes Wasser und ausgeschlepptes Fixierbad zu kompensieren) und pH Wert und Sulfitgehalt wieder auf den Ausgangswert gebracht werden. Eine 75%ige Wiederverwendung der Lösung ist ohne Schwierigkeiten möglich, höhere Recyclingraten erfordern unter Umständen eine Bromid- oder Iodidentfernung durch Ionenaustausch.

Bleichfixierbäder können ebenfalls wiederverwendet werden, wobei allerdings die Verwendung getrennter Bleich- und Fixierbäder Vorteile bieten kann. So ist z. B. die direkte elektrolytische Entsilberung nur mit sehr schlechtem Wirkungsgrad möglich, da ein Teil des abgeschiedenen Silbers durch den Bleichbadanteil sofort wieder oxydiert wird und in Lösung geht. Bleichfixierbäder mit Bleichbeschleunigern können überhaupt nicht elektrolytisch behandelt werden, da die Auflösung des Silbers immer schneller vor sich geht als die Abscheidung. Demgegenüber kann ein Bleichbad für sich durch Belüftung regeneriert werden und das Fixierbad bietet keinerlei Schwierigkeiten bei der Elektrolyse. Alle Elektrolyseverfahren verlangen für eine rasche Abscheidung des Silbers eine starke Badbewegung, da das Silber komplex an das Thio-sulfat-Anion gebunden ist, während die Abscheidung der in viel geringerer Konzentration vorhandenen Silberionen natürlich an der Kathode stattfindet. Ohne Badbewegung verarmt die Flüssigkeitsschicht an der Kathode recht schnell an Silber.

Das elektrolytische Verfahren wird an den Labors im allgemeinen bevorzugt, weil das Silber in relativ reinem metallischem Zustand anfällt.

Andere Rückgewinnungsarten sind:

- 1) Entsilberung durch Metallaustausch in Eisenwollepatronen
- 2) Fällung durch Sulfid oder org. Mercapto-Verbindungen
- 3) Fällung durch Reduktion mit Borhydrid
- 4) Entsilberung durch Ionen-Austausch

Da die elektrolytische Entsilberung nicht bis zu sehr tiefen Silberkonzentrationen führt, ist die Ergänzung durch ein zweites Verfahren nötig. Dafür bietet sich speziell die Entsilberung durch Ionen-Austausch an, und auch die Verwendung von Eisenwolle ist anwendbar. Leider ist es im Labor kaum möglich, Silberkonzentrationen von 1 mg/l und weniger im Abwasser noch genau zu bestimmen. Aus diesem Grund muss die Anlage so konzipiert sein, dass ein «Durchschlagen» des Silbers durch die Absorbtionsmittel vermieden wird. Für die Entsilberung des Waschwassers ist deshalb die konzentrationsgesteuerte Wässerung Voraussetzung. Dadurch bleibt die Silberkonzentration konstant und die Regenerier- bzw. Austauschintervalle der Entsilberungspatronen lassen sich auf Grund von Durchflussmessungen festlegen.

Kostenmässig sind die Farbentwickler im Labor besonders wichtig und der Vergleich der Zusammensetzungen von Regenerierlösungen und Tanküberlauf ergibt eine schlechte Ausnützung der Chemikalien. Von der eigentlichen Entwicklersubstanz werden etwa 30% verbraucht, was übrigens bei der vorgesehenen Regeneriertrate von 300 ml/m<sup>2</sup> eine durchschnittliche Schwärzung von ca. 0,7 erreichen lässt (auf die Kuppler bezogen). Die Ausnutzbarkeit des Farbentwicklers wird durch die Bromid-Konzentration begrenzt, die in der Tanklösung 0,6 g pro Liter beträgt, obwohl der Regenerator frei von Bromid ist. Durch geeignete Ionenaustauscher lässt sich aber das Bromid entfernen, wodurch ein Recycling des Entwicklers möglich wird. Wird der behandelte Entwickler jeweils analysiert, so kann die Ergänzung der verbrauchten Chemikalien auf Grund des Analysenergebnisses vorgenommen werden. Durch zusätzliche Filtration durch Aktivkohle können auch Entwickleroxydationsprodukte und aus dem Farbpapier stammende Tenside entfernt werden. Je höher der Recyclingsgrad getrieben wird, desto schwieriger wird die Überwachung und desto mehr spielen auch unerwünschte Konzentrationserhöhungen von nur in kleinsten Mengen vorhandenen Stoffen eine Rolle. Z.B. können Verunreinigungen der verwendeten Chemikalien, die bei der normalen Anwendung nicht in Erscheinung treten, Störungen in der Entwicklung verursachen. Es empfiehlt sich daher, in kommerziellen Anlagen mit dem Recyclingsgrad nicht über 75% zu gehen. Dann ist die Anwendung relativ problemfrei und gestattet eine erhebliche Verminderung der Abwasserbelastung und natürlich auch der Kosten.

Bei allen Schwarz-Weiss-Verfahren sollte die kontinuierliche Entsilberung des Fixierbades und dessen Wiederverwendung in jedem Fall angewendet werden. Ob sich eine Wiederaufbereitung des gebrauchten Schwarz-Weiss-Entwicklers lohnt, muss von Fall zu Fall abgeklärt werden.

Wenn alle diese Massnahmen in einem Labor konsequent angewendet werden, kann die Abwasserbelastung auf ca. ein Drittel reduziert werden. Da wir allerdings gleichzeitig durch kontrollierte Waschprozesse zwei

Drittel des Wassers eingespart haben, bleiben die Konzentrationen der einzelnen Stoffe konstant, mit Ausnahme der Silberkonzentration, die wir durch totale Entsilberung aller Lösungen und auch des Waschwassers auf ca.  $\frac{1}{10}$  mg/l herunterbringen konnten.

Bis jetzt haben wir mit allen Massnahmen Kosten gespart, was jetzt noch folgt, verursacht hingegen zusätzliche Kosten.

Wichtig ist in erster Linie ein Pufferbecken für das Abwasser, das so gross sein sollte, dass mindestens ein Tagesvolumen gespeichert wird, besser noch mehr. Durch PH- und Redox-Messgeräte mit angeschlossenen Schreibern wird der Zustand überwacht. Normalerweise mischen sich die verschiedenen Badüberläufe zu einem annähernd neutralen Abwasser; Störungen können allerdings dann auftreten, wenn aus irgendeinem Grund ein Bad entleert werden muss. In einem solchen Fall kann eine Neutralisation nötig werden.

Es ist heute bekannt, dass normale photographische Abwässer von den meist gebrauchten Prozessen ohne Störung in einer kommunalen Kläranlage behandelt werden können. Eine weitergehende Behandlung sollte also nur dort nötig werden, wo die Abwässer direkt in ein offenes Gewässer geleitet werden. In diesem Fall ist eine biologische Behandlung angebracht, die in kompakten Anlagen entweder mit Tropfkörpern oder mit Scheibenoxydatoren durchgeführt wird. Diese Anlagen erlauben eine Reduktion des biologischen Sauerstoffbedarfs auf 15 bis 25% mit relativ kurzen Verweilzeiten. Hier zeigt sich der Nutzen der vorhergehenden Verminderung des Chemikalienbedarfs und der Wassermenge. Die Geräte werden dadurch kleiner und kosten entsprechend weniger.

Sollte eine weitergehende Oxydation nötig sein, kann eine Ozonisierungsstufe vorgesehen werden. Ozon kann an Ort und Stelle erzeugt werden und ist deshalb in der Regel günstiger als andere Oxydationsmittel, die im Tankwagen herangeführt werden müssen, wie z.B. Wasserstoffperoxyd. Die höheren Investitionskosten werden so relativ schnell durch niedrigere Betriebskosten wettgemacht.

Alle weiteren Massnahmen sind von Fall zu Fall je nach den in Anwendung kommenden gesetzlichen Vorschriften zu planen. Die entsprechenden Verfahren sind bekannt und werden in einigen Labors auch schon eingesetzt.

Für jeden Fall muss die beste Lösung in Zusammenarbeit mit der Laborleitung und unter Berücksichtigung der behördlichen Vorschriften erarbeitet werden. Diese Lösung sollte dann unter Einsatz von in Serie hergestellten Behandlungsbausteinen verwirklicht werden; wir haben es also mit «Masskonfektion» zu tun. Eine Lösung gibt es in jedem Fall, und glücklicherweise ist es meistens so, dass durch die erzielten Einsparungen und die verbesserte Silberrückgewinnung diejenigen Systemteile mitgetragen werden, die für sich genommen die Produktionskosten erhöhen würden.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Protokoll der 61. Generalversammlung

Freitag, den 15. Februar 1980, 14.00 Uhr, im Hörsaal 15-G-19 im Neubau der Chemischen Institute der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich.

Anwesend (laut Präsenzliste): 44 Mitglieder.

Entschuldigt: die Herren *Ch. M. Dozin*, *Chimiste-Conseil*, Prof. Dr. *W. Richarz* und *L. Scheck*, dipl. Chem. HTL.

Vorsitz: Dr. *Max Rutishauser*, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Nach Begrüssung der anwesenden Mitglieder stellt der Vorsitzende fest, dass die Einladung zur 61. Generalversammlung termingemäss erfolgt ist und dass keine Einwendungen gegen die Traktandenliste erhoben werden. Darauf wird zur Abwicklung folgender Traktanden geschritten:

1. Das Protokoll der 60. Generalversammlung vom 23. Februar 1979 (siehe *CHIMIA* 33 [1979] 179, Ausgabe 5/79) wird genehmigt.

2. Der Tätigkeitsbericht von Präsident Dr. *M. Rutishauser* für das Jahr 1979 (siehe *CHIMIA* 34 [1980] 39, Ausgabe 1/80) wird genehmigt.

Das Andenken an die im Berichtsjahr verstorbenen Mitglieder, darunter unser Ehrenpräsident Dr. *Max Lüthi*, für den in der *CHIMIA* (33 [1979] 359, Ausgabe 10/79) ein vom Vorsitzenden verfasster Nachruf erschienen ist, wird von der Versammlung in der üblichen Weise geehrt.

Anschliessend an den Tätigkeitsbericht für 1979 unterstreicht der Vorsitzende die erfreuliche Tatsache, dass sich der Mitgliederbestand des Verbandes diesmal per Saldo um 45 Mitglieder vermehrt hat, was den rührigen Bemühungen unseres Aktuars *Paul Koller*, dipl. Chem. HTL um die Werbung neuer Mitglieder zu verdanken ist. Im weiteren teilt er mit, dass das 7. Internationale Farbensymposium vom 24.–27. September 1979 in Interlaken auch in finanzieller Hinsicht ein Erfolg war und dass der hierbei erzielte Überschuss teilweise dazu verwendet wird, um die Hauptvorträge dieses Symposiums in der *CHIMIA* zu publizieren. Dann stehen wir in Verhandlungen mit der Direktion der Schweizer Mustermesse wegen der Erneuerung des Vertrages betreffend die Durchführung der künftigen ILMAC-Fachmessen, in deren Organisationskomitee Prof. Dr. *W. Richarz* den Vorsitz übernehmen wird.

3. Rechnungsablage: Die von Quästor *W. Burri* Ing. Chem. vorgelegte Jahresrechnung 1979 wird an die anwesenden Mitglieder verteilt, in einigen Punkten ergänzend erläutert und nach Verlesung des Berichtes der Rechnungsrevisoren (Dr. *H. Zwicky* und *Ch. Gut* dipl. Chem. HTL) gemäss deren Antrag unter Verdankung genehmigt, verbunden mit der Décharge-Erteilung an Quästor und Vorstand.

4. Budget und Mitgliederbeiträge 1980: Das zusammen mit der Jahresrechnung 1979 an die anwesenden Mitglieder verteilte Budget für das Jahr 1980 basiert auf der Annahme, dass die bisherige Beitragsskala (welche seit 6 Jahren unverändert geblieben ist) auch für das neue Jahr beibehalten wird, obwohl das *CHIMIA*-Abonnement den Verband pro Mitglied im vergangenen Jahre bereits Fr. 53.– gekostet hat und für das Jahr 1980 mit einem Teuerungszuschlag von 7% gerechnet werden muss. Nachdem ein Mitglied Auskunft über die Tagelder des Vorstandes (Fr. 30.–) erhalten hat, wird das vorgelegte Budget für 1980 einstimmig genehmigt und es werden die Mit-

gliederbeiträge für das Jahr 1980 wie bisher 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 einen Viertel des Jahresbeitrages der ordentlichen Mitglieder.)

5. Wahlen: Zu der in diesem Jahre statutarisch fälligen Wahl des Vorstandes und der Rechnungsrevisoren für eine neue Amtsperiode von 3 Jahren teilt der Vorsitzende mit, dass diesmal keine Demissionen vorliegen und dass sich die derzeitigen Mitglieder des Vorstandes in ihren bisherigen Funktionen sowie die Rechnungsrevisoren für eine Wiederwahl zur Verfügung stellen. Im Hinblick auf die zahlreichen HTL-Chemiker, welche dem SChV in letzter Zeit als Mitglieder beigetreten sind, schlägt der Vorstand als zusätzliches neues Vorstandsmitglied die Wahl von Herrn *Urs Girard-Eggenberg*, dipl. Chem. HTL, wohnhaft in 4665 Küngoldingen, vor, welcher dem SChV seit dem Jahre 1975 als Mitglied angehört und gegenwärtig Präsident der Vereinigung dipl. Chemiker HTL ist und sich der Versammlung vorstellt. Andere Vorschläge liegen nicht vor und werden auch aus dem Kreise der Versammlung nicht gemacht.

Zuerst wird *Urs Girard-Eggenberg*, dipl. Chem. HTL, einstimmig mit Applaus als neues Mitglied des Vorstandes gewählt.

Hierauf werden alle anderen, bisherigen Mitglieder des Vorstandes sowie die bisherigen Rechnungsrevisoren einstimmig und in globo wiedergewählt, nämlich die Herren *W. Burri* Ing. Chem. (Quästorat), Dr. *J. Druoy*, Prof. Dr. *T. Gümman* (Vizepräsident), *P. Koller* dipl. Chem. HTL (Aktuar), Dr. *H. P. Pfander* (Vorsitzender der Wissenschaftlichen Kommission), Dr. *P. Rhyner*, Prof. Dr. *W. Richarz*, Dr. *M. Rutishauser* (Präsident), *L. Scheck* dipl. Chem. HTL, Prof. Dr. *W. Simon* und Dr. *M. Stauffer*. Gemäss statutarischer Vorschrift wird zudem Dr. *M. Rutishauser* ausdrücklich und mit Applaus einstimmig als Präsident des SChV bestätigt. Als ordentliche Rechnungsrevisoren werden einstimmig wiedergewählt die Herren *Ch. Gut*, dipl. Chem. HTL und Dr. *H. Zwicky* sowie als Ersatzrevisor *B. Zigerlig*, dipl. Chem. HTL.

Damit ist das Wahlgeschäft erledigt.

6. Ausblick auf Tätigkeit 1980/82: Dr. *H. P. Pfander*, Vorsitzender der wissenschaftlichen Kommission des SChV, kündigt folgende Veranstaltungen des SChV an:

6.1. Ein neues «*Scheffold-Symposium*» (Modern Synthetic Methods), welches am 18. und 19. September 1980 in Interlaken stattfindet und in folgende 2 Hauptthematika gegliedert ist:

«Electro Organic Synthesis» und «Chiral Building Blocs in Enantiomer Synthesis».

6.2. Das 7. Internat. Makromolekulare Symposium unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. *H. Batzer*, welches am 11. und 12. Juni 1981 gleichfalls in Interlaken durchgeführt wird.

6.3. Die 8. ILMAC sowie das 6. Schweizerische Treffen für Chemie, welche vom 29. September bis 2. Oktober 1981 in Basel stattfinden.

6.4. Für das Jahr 1982 ist das Tätigkeitsprogramm des SChV noch nicht bestimmt.

7. Verschiedenes (Mitteilungen des Vorsitzenden):

7.1. Der Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes für 1979 konnte leider nicht verliehen werden, weil keine geeigneten Arbeiten eingereicht wurden.

7.2. Der Vorstand atuiert die Frage, ob und wie das Andenken

an den verstorbenen Ehrenpräsidenten des SchV, Dr. *Max Lüthi*, durch die Schaffung eines neuen Preises geehrt werden könnte. Das Resultat dieser Bemühungen wird an der nächsten Generalversammlung des SchV bekannt gegeben.

Um 14.36 Uhr kann der Vorsitzende die Versammlung als geschlossen erklären.

Der Protokollführer:  
*E. A. Dünkelberg*, Rechtsanwalt

### Nachtrag zur Mitglieder-Statistik 1979



**Dr. André Ferrero †**

Zufolge eines bedauerlichen Versehens, für welches sich der Unterzeichnete in aller Form entschuldigen möchte, ist es leider unterlassen worden, Herrn Dr. *André Ferrero* unter den im vergangenen Jahre verstorbenen Mitgliedern des SchV namentlich zu erwähnen. Der Ende September 1979 in Genf im Alter von 81 Jahren Verstorbene hat dem Vorstand des SchV während 20 Jahren angehört, davon 10 Jahre als Vizepräsident des Verbandes, und galt insbesondere als Repräsentant unserer Mitglieder in der Suisse Romande im Vorstand des SchV. Im Jahre 1956 wurde er als erster Präsident der damals neugegründeten «Fédération Internationale des Cadres de la Chimie et Industries Annexes» (FICCIA) gewählt, wo er sein besonderes Interesse für die Standesfragen der Chemiker auf weltweiter Basis betätigen konnte.

Alle, welche Dr. *A. Ferrero* näher gekannt haben, werden sich gerne an ihn als liebenswürdige Persönlichkeit unseres Mitgliederkreises erinnern.

SChV, Sekretariat  
*E. A. Dünkelberg*, Rechtsanwalt

### Neue Mitglieder

*Avondet Marc-André*, Stud. Chem. HTL, Schaffhauserstrasse 12, 8222 Beringen SH  
*Rufer Dieter A.*, Dipl. Chem.-Ing. ETH, Triemlistrasse 15, 8047 Zürich

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

## Chronik

### Balzan-Preis 1979

Drei Balzan-Preise in der Höhe von je sFr. 250000.– wurden am 29. Februar 1980 im Namen der Stiftung durch Bundesrat Hans Hürlimann im Berner Rathaus überreicht.

Der Preis für Biologie ging an den schwedischen Biologen, Biochemiker und Biophysiker, Prof. *Torbjörn Caspersson* (geb. 1910),

dessen Nomination CHIMIA bereits im Dezember kurz gemeldet hatte (33 [1979] 472). Prof. Caspersson ist Direktor des Nobel-Instituts für medizinische Zellforschung und Genetik in Stockholm sowie dessen Abteilung für experimentelle Zytologie. Caspersson ist besonders durch die Entwicklung der Ultraviolett-spektroskopie zur Untersuchung nukleinsäurehaltiger Zellpartikel bekannt geworden.

Zwei weitere Preise gingen an den Schweizer Kinderpsychologen *Jean Piaget* und gemeinsam an die beiden Historiker *Giuseppe Tucci* (Italien) und *Ernest Labrousse* (Frankreich).

Die Balzanstiftung will hervorragende Leistungen auf humanitärem und kulturellem Gebiet fördern und auszeichnen.

### Ehrungen – Ernennungen

Universität Fribourg

#### Berufung



Prof. Dr. *Edwin Haselbach* (geb. 10.11.1940) wurde auf 1. Oktober 1980 zum Ordinarius für physikalische Chemie an die mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät gewählt. Prof. Haselbach tritt damit die Nachfolge des 1977 aus Gesundheitsgründen zurückgetretenen Prof. O. Klement an. Prof. Haselbach ist zurzeit a. o. Professor für physikalische Chemie an der Universität Basel.

Seine Forschungen befassen sich vor allem mit den Zusammenhängen zwischen Elektronenstruktur, physikalisch-chemischen Eigenschaften und Reaktivität organischer Verbindungen.

Universität Bern. Dr. *Heinz H. Loosli* wurde zum Privatdozenten für experimentelle Physik, insbesondere Isotopenmethoden, ernannt. – Dr. *Otto Eugster* wurde zum Privatdozenten für Experimentalphysik, insbesondere Isotopenanalyse, ernannt.

Privatdozent Dr. *Werner Lesslauer* wurde von Basel für Biochemie umhabilitiert.

Dr. med. *Willy Bürgi* wurde zum Privatdozenten für Biochemie und klinische Chemie ernannt.

Universität Fribourg. Dr. *Andreas Joerg* wurde zum Assistenzprofessor für physiologische Chemie ernannt.

Universität Genf. Dr. *Ulrich Karl Laemmli* wurde zum ordentlichen Professor für Molekularbiologie ernannt. –

Dr. *Robin Ewart Offord* wurde zum ordentlichen Professor für medizinische Biochemie ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Dr. *Werner E. Morf* wurde zum Privatdozenten für Analytische Chemie ernannt. – Dr. *Ernö Pretsch* wurde zum Privatdozenten für Analytische Chemie ernannt.

Prof. *Jack D. Dunitz*, Vorsteher des Instituts für Organische Chemie, ist auf den 1. Januar 1980 zum ordentlichen Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher, Leopoldina (Halle) ernannt worden.

Prof. Dr. *Wolfgang Friedrich Berg*, vormals ordentlicher Professor für Photographie an der ETH-Zürich ist im Dezember 1979 zum «Honorary Professor of the Academia Sinica» in Peking ernannt worden.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft.* 9. Mai 1980: Prof. Dr. A. I. Meyers (Colorado State University, Fort Collins 80532 Colorado), The Total Syntheses of Maytansinoids. (Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel.)

*Berner Chemische Gesellschaft.* 23. April 1980: Prof. Dr. J. Michl (The Rockefeller University, New York, N. Y. 10021), Biochemie der Makrophagen; Tagesablauf einer Fresszelle. – 7. Mai 1980: Dr. G. I. Tesser (Laboratorium voor Organ. Chemie, Universiteit Nijmegen), Semisynthese von Proteinen. (Jeweils um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

*Chemische Gesellschaft Fribourg.* 29. April 1980: PD Dr. E. Kaldis (Laboratorium für Festkörperphysik, ETHZ), Hochtemperatur-Festkörperchemie von Verbindungen mit Valenzinstabilität. – 13. Mai 1980: Prof. Dr. H. Kuhn (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen), Lichtinduzierte Prozesse in organisierten Molekülverbänden. (Jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute, Péroilles.)

*Société Vaudoise des Sciences Naturelles.* 16. April 1980: Prof. Dr. L. Dulong (Direktor des Instituts für Technische Chemie, Universität Stuttgart), Adsorption of Polymers on Pigment Surfaces and its Contribution to Dispersion Stabilization. – 30. April 1980: Prof. Dr. U. Wild (Physikalisch-chemisches Labor ETH Zürich), Lumineszenz-Spektroskopie. – 14. Mai 1980: Prof. Dr. H. Klein-kauf (Max-Volmer-Institut, Technische Universität Berlin), Enzymatic Biosynthesis of Antibiotic Peptides. (Jeweils um 17.30 Uhr im Auditoire XII de l'Ecole de Chimie, Place du Château 3, Lausanne.)

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 7. Mai 1980: Prof. Dr. R. Pettit (The University of Texas, 78712 Austin/USA), Bridging Methylene Complexes and their Possible Role in the Fischer-Tropsch Reaction. – 14. Mai 1980: Prof. Dr. G. A. Somorjai (University of California, Dept. of Chemistry, Berkeley, California 94720/USA), Surface Science of Heterogeneous Catalysis. (Jeweils um 17.15 Uhr im Raum 34 G48 an der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich.)

### 3. Internationales Symposium über Sicherheit und Schadenverhütung in der Verfahrensindustrie

15. bis 19. September 1980

Basel

Durchgeführt durch die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, unter der Schirmherrschaft der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie.

Im Zentrum der Veranstaltung stehen die systematischen Methoden zur Erfassung der Gefahrenquellen und Abschätzung der Risiken, die mit dem Betreiben von chemischen Produktionsanlagen im Zusammenhang stehen.

Ferner werden theoretische wie auch praktische Aspekte der Schadenverhütung behandelt und die sich daraus ergebenden Schlüsse für die Erhöhung der Prozesssicherheit diskutiert.

Besondere Aufmerksamkeit wird auch der sicheren Führung von Reaktionen sowie den Problemen des Entwurfs, der Konstruktion, der Inspektion und dem Unterhalt von Produktionsanlagen gewidmet.

Interessenten, die an der Tagung teilzunehmen beabsichtigen, werden gebeten, unverbindlich weitere Informationen beim Kongressbureau anzufordern.

3rd International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, P. O. Box 141, CH-4007 Basel/Switzerland, Telephone: 061 250620, Telex: 63126

### Ausland

#### Die Darstellung logischer Strukturen in der Chemie durch Modelle und die Lösung chemischer Probleme mittels Computern

27.–31. Oktober 1980 Endorf bei Rosenheim/Bayern (BRD)

Das wissenschaftliche Komitee unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. I. Ugi hat für die oben genannte EUCHEM-Konferenz folgende Überblicks- bzw. Einführungsvorträge vorgesehen:

*J. Brandt und J. Bauer:*

Die systematische Darstellung und Voraussage chemischer Reaktionen

*F. Choplin und G. Kaufmann:*

Computer Assisted Synthesis and Strategy in Organo Phosphorus Chemistry

*R. Fugmann:*

Zur topologischen Darstellung von Begriffsbeziehungen

*J. Gasteiger:*

Syntheseplanung mittels EROS

*H. Gelernter:*

Making SYNCHEM useful and usable

*Z. Hippe:*

Chosen Problems of Designing of Self-Adjusting System for Discovery of Organic Syntheses

*G. Derflinger und H. Keller:*

Neue mathematische Aspekte der Chiralität

*B. Kowalski:*

Chemometrics and Pattern Recognition

*M. F. Lynch:*

Representation and Searching of Generic Chemical Structure Using a Formal Grammar-Based Approach

*G. Moreau:*

A New Molecular Descriptor: The Atocorrelation of the Topological Structure. Applications

*P. J. Path:*

Graphentheoretische Methoden in der Chemie

*W. Schubert:*

Syntheseplanung etc. mittels ASSOR

*I. K. Ugi und Mitarbeiter:*

Die deduktive Lösung chemischer Probleme mittels Computern.

Das wissenschaftliche Komitee 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 GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt/M 90, bekanntgegeben.

#### Wasserchemiker tagen in Trier

Die diesjährige Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) wird vom 12. bis 14. Mai 1980 in Trier stattfinden. In sechs Sitzungen werden insgesamt 38 wissenschaftliche Vorträge gehalten werden, und zwar zu den Themenkreisen Abwasser (sieben Vorträge), Talsperren und Fließgewässer (acht Vorträge), Trinkwasser (vier Vorträge), Wasser für die Industrie und für Kraftwerke (fünf Vorträge) sowie Wasseranalytik (14 Vorträge in zwei Sitzungen).

Weiterhin wird eine Fachexkursion zu den Riveris-Trinkwasser-talsperre der Stadtwerke Trier stattfinden.

Im Rahmen dieser Jahrestagung wird auch die Mitgliederversammlung abgehalten werden.

Nähere Auskünfte erteilt der Vorsitzende der Fachgruppe Wasserchemie, Herr Professor Dr. K.-E. Quentlin, Institut für Wasserchemie der Technischen Universität München, Marchioninistrasse 17, 8000 München 70.

## Buchbesprechungen

### Principles of Protein Structure

By *G.E. Schulz* and *R.H. Schirmer*. 1979, 89 figs., 37 tabs., XI + 314 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Cloth DM 54,-.

Das vorliegende Buch behandelt in einer bisher kaum gekannten Geschlossenheit chemische und strukturelle Daten von Proteinen und entwickelt von Grund auf die Prinzipien der Proteinstruktur. Ausgehend von den Aminosäuren und der Primärstruktur, werden in anschaulicher Weise die Parameter analysiert, welche die Faltung einer Polypeptidkette zu einem geordneten und funktionell aktiven Proteinmolekül entscheidend beeinflussen und die auch zur Stabilisierung seiner Raumstruktur beitragen. Zahlreiche, bereits bekannte Proteinstrukturen dienen als Modelle zur Behandlung von Struktur-Wirkungsbeziehungen wie auch als Zeugen der Ereignisse, die sich im Laufe der Evolution zugezogen haben. Anhand des verfügbaren Datenmaterials werden zudem die Möglichkeiten aufgezeichnet, die heute zur Vorhersage einer Sekundärstruktur aus dem Informationsgehalt der Aminosäuresequenz bestehen. – Die Ausgabe zeichnet sich aus durch eine klare, gut verständliche Sprache, reichhaltige Illustration und ein breit angelegtes Literaturverzeichnis. Dieses Buch vereinigt in sich eine fundierte Einführung für Studenten in die Welt der Proteine und eine Quelle der Information und Anregungen für den Spezialisten in seiner Forschungsarbeit.

*E. E. Rickli*

### Advances in Biochemical Engineering. Vol. 13

Eds. *T.K. Ghose*, *A. Fiechter*, *N. Blakebrough*. Mass Transfer and Process Control. 1979, 134 figs., 13 tab., VII + 214 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Cloth DM 88,-.

This latest edition of the series, entitled "Mass Transfer and Process Control", contains four chapters each written by an expert in his field.

In the first chapter *W. Hampel* from the University of Technology in Vienna considers "The Application of Microcomputers in the Study of Microbial Processes" (33 pages, 97 references). A useful review of the literature gives a guide to the many investigations in which a computer has been coupled to a fermentation process for data acquisition and less often for on-line control. The principle message here is that desk-top calculators now have sufficient computing power and comfort to make them well suited to the job of data reduction. Indeed, new developments on the market since this volume went to press make the desk-top calculator a powerful tool for even on-line process control.

"Dissolved Oxygen Electrodes" (51 pages, 150 references) is the title of a contribution from Purdue University, USA, by *A.H. Lee* and *G.T. Tsao*. Many different designs of sterilizable oxygen electrodes are compared for their suitability in making accurate measurements in fermentation broths. The authors have considerable experience in making and using microelectrodes (0.5  $\mu$  diameter). Practical advice is given on matters such as sources of error and calibration as well as in the measurement of oxygen transfer coefficients and respiration rates.

"Power Consumption in Aerated Stirred Tank Reactor Systems" (33 pages, 16 references) by *H. Brauer* of the Technical University Berlin reports on the extensive research done at the author's institute. The complexity of the field dictates that much of the work in the area consists of qualitative observations on gas dispersion and power consumption measurements in non-aerated liquids. Regarding aerated systems the author states that no equations of general importance are available for practical application.

"Loop Reactors" (93 pages, 48 references) by *H. Blenke* from the University of Stuttgart is based largely on the work of the author and his co-workers (23 references). Physical characteristics (gas holdup, mixing times, axial dispersion, gas-liquid interfacial area, heat transfer) are reported in column reactors with internal circulation flow. The internal flow loop is achieved with a draft tube and is driven either with a liquid jet or a propeller. Although the emphasis is on the use of these reactors as fermenters, no data on this application is presented.

*I. J. Dunn*

### Chemisch-Technisches Lexikon

Von *D. Osteroth*. 1979. 420 Abb., 74 Tab., IX + 305 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 148,-.

Der Versuch, ein chemisch-technisches Lexikon zu schreiben, ist ohne Zweifel eine verlockende Aufgabe. Doch schreibt der Autor im Vorwort sehr richtig, dass bei der erdrückenden Fülle des vorliegenden Materials die Auswahl zwangsläufig subjektiv ausfallen muss. Der Leser wird sich dieser Tatsache bewusst sein müssen und wenn vieles gut beschrieben ist, so wird er doch viel mehr im Lexikon vermissen. Es findet sich z. B. der Begriff Aldol-Kondensation, nicht aber andere organische Synthese-Verfahren wie etwa die Grignard- oder die Wurtz-Fittig-Synthese. Man findet eine ausführliche Tabelle zu Wärmeträgerölen, aber nichts über Wärmeröhre, man sucht vergebens etwas über Vakuumpumpen, wogegen Förderpumpen ausführlich beschrieben werden. Als geglückt darf die Auswahl der Einheitsoperationen bezeichnet werden, ebenso wie diejenige der Hauptherstellungsverfahren anorganischer Schwermetalle. Sehr gut sind die vielen klaren und instruktiven schematischen Darstellungen. Breiten Raum nehmen sicherheitstechnische Begriffe ein, doch muss man sich fragen, ob z. B. die Liste der 55 Berufskrankheiten, die fast zwei Seiten füllt, in einem Werk der vorliegenden Art hineingehört. Trotz all dieser Einwände darf das vorliegende Buch als lobenswerter Versuch gelten, wesentliche Begriffe aus der Welt der chemischen Technik zu erläutern. Ob sich das Werk allerdings neben grösseren Werken derselben Zielsetzung einen Platz an der Sonne erobern können, wird erst die Zukunft zeigen.

*P. Jakober*

### Correlation Analysis in Chemistry

Recent Advances. By *N.B. Chapman* and *J. Shorter*. XIII + 546 pages. 1978. Plenum Press New York/London. Price bound \$ 49.50.

Dieses Buch setzt ein früheres Werk derselben Autoren fort, das unter einem Titel erschien, der für viele Chemiker unmittelbarer (aber weniger umfassend) das behandelte Gebiet definiert: «Advances in Linear Free Energy Relationships» (= LFER), gleicher Verlag, 1972).

Der vorliegende Band behandelt in 10 Übersichtsaufsätzen von meist ca. 40 S. einen weiten Bereich von Aspekten dieses Themenkreises: allgemeine und statistische Aspekte von LFER (von *S. Wold* und *M. Sjöström*); das Brönsted'sche Gesetz der allgemeinen Säure- und Basenkatalyse als ersten bekannten Fall einer LFER (*R.P. Bell*); einen neueren Ansatz zur Parametrisierung der elektronischen Transmission von Substituenteneffekten in organischen Molekülen (*M. Godfrey*), sowie zur experimentellen Überprüfung solcher Parametrisierungen (*J. Shorter*); LFER und Substituenteneffekte in speziellen Stoffklassen wie polycyclischen Aromaten und Heterozyklen (*M. Charton*, 93 S.) sowie Olefinen (*G.P. Ford*, *A.R. Katritzky* und *R.D. Topsom*); die Charakterisierung der Nukleophilie organischer Reagentien (*Cl. Duboc*); die Korrelation chemischer Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$  NMR. mit Substituentenparametern (*D.F. Ewing*); die in der pharmazeutischen Forschung wichtige Korrelation biologischer Wirksamkeit mit physikochemischen Strukturparametern (*C. Hansch*) und schliesslich eine kritische Zusammenstellung von Substituentenkonstanten nach verschiedenen Skalen

für über 600 verschiedene Substituenten unter Berücksichtigung der Literatur bis ca. 1975/76 (*O. Exner*).

Grundthema dieses Buches ist ein für die Chemie typischer und spezifischer Argumentations-Ansatz:

«Kleine, gleichsinnige Veränderungen einer Molekülstruktur führen zu gleichsinnigen Änderungen ihrer Eigenschaften». Was aus diesem Axiom alles werden kann, an neuen Argumentationsstrukturen ebenso wie an Anwendungen auf neue Probleme, zeigt dieses Buch eindrucklich. Gerade die weite Anwendbarkeit dieses Argumentations-Ansatzes lässt es heute besonders wichtig erscheinen, den Schritt von der numerischen Korrelation (einer notwendigen, aber nicht hinreichenden Bedingung eines kausalen Zusammenhanges) zur kausalen Begründung für manche Typen von LFER zu vollziehen. Dies setzt z. B. voraus, Transmissionsmechanismen elektronischer Substituenteneffekte noch besser zu verstehen, was eine dankbare Aufgabe für die moderne Quantenchemie wäre.

*W. Marty*

### Chemistry of the O-Glycosidic Bond: Formation and Cleavage

by *A. F. Bochkov* and *G. E. Zaikov*, IX, 210 pages, 1979 Pergamon Press. Bound \$ 30.-.

Das vorliegende Buch gibt einen klaren und umfassenden Überblick über die Chemie der O-Glykoside, wobei die bio-organische Wichtigkeit die Auswahl des Stoffes beeinflusst. Nach einer kurzen Einleitung, welche die Charakteristiken der O-glykosidischen Bindung behandelt, folgt im zweiten eigentlichen zentralen Kapitel die allgemeine Diskussion über die Bildung der O-Glykoside und im folgenden Abschnitt deren Anwendung auf die Synthese von Oligosacchariden. Nach der Besprechung der Synthese von Polysacchariden wird zum Schluss die Spaltung der O-glykosidischen Bindung behandelt. Das Buch ist klar aufgebaut und geschrieben. Die zahlreichen Formelbilder erleichtern dabei die Lektüre. Die Literatur ist bis ca. 1978 berücksichtigt.

*H. Pfander*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie 8. Auflage Sc, Y, La-Lu Seltenelemente. Teil B 7: Sc, Y La und Lanthanide. Hauptredakteur: *Hans Karl Kugler*. 1979. 23 Fig. XXIV, 240 Seiten. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 619,-.

Die erste Seite des vorliegenden Bandes enthält eine Übersicht über die zahlreichen während der letzten sieben Jahre in der Reihe «Seltenelemente» publizierten Bände. Neben den Serien A, B und C, welche offenbar in voller Bearbeitung sind, soll der «Komplexchemie» der Ionen eine gesonderte Reihe D gewidmet werden. Auch im vorliegenden Band B 7 stehen weitgehend komplexchemische Aspekte der Chemie der Seltenen Erden im Vordergrund. Es bleibt zu hoffen, dass für die Abgrenzung zwischen den Serien B und D klar ersichtliche Kriterien angewendet werden. Der Band B 7 enthält die beiden Kapitel «Verhalten der Ionen in Lösung» und «Elektrochemisches Verhalten». Er ist eine reiche Informationsquelle für thermodynamische, insbesondere elektrochemische, Daten. Die Literatur ist bis 1977 ausgewertet.

*H. Güdel*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe-Eisen-Organische Verbindungen. Teil C 2: Zweikernige Verbindungen 2. Redakteure: *U. Krückerke*, *N. Kuhn*. 1979. 36 Fig., 8 Tab. XII + 196 Seiten. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 482,-.

In der vor einigen Jahren begonnenen dreiteiligen Gmelin-Serie über Eisen-Organische Verbindungen fasst der vorliegende Band C 2 die bis Beginn 1978 erschienene Literatur über zweikernige Spezies zusammen. Als Fortsetzung von Band C 1 werden zunächst weitere zweikernige Carbonyle besprochen. Ein recht

ausführliches Kapitel beschäftigt sich hier mit der einen Verbindung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , wobei speziell über die Verwendung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in der organischen Synthese und katalytische Eigenschaften berichtet wird. Es folgen Abschnitte über Verbindungen mit Liganden, welche über zwei und drei C-Atome gebunden sind ( $^2\text{L}$ - und  $^3\text{L}$ -Liganden). Der Band schliesst mit einem Summen- und Ligandenformelregister. Wie in den bereits erschienenen Bänden über Fe-organische Verbindungen werden viele Verbindungen mit ihren Molekülstrukturen vorgestellt. Das spektroskopische Datenmaterial –  $^1\text{H}$  NMR, IR, UV, Mössbauer – wird oft in Tabellen zusammengefasst.

*A. Ludi*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U Uranium, Supplement Volume E 1: Coordination Compounds. By *Cornelius Keller*. 1979. 11 ills., 59 tab. XI + 224 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 531,-.

Seit der letzten Gmelin-Bearbeitung von Uran im Jahr 1936 ist die Literatur über dieses Element gewaltig angeschwollen. Im Ergänzungswerk sind für die Beschreibung der Koordinationsverbindungen von Uran zwei Bände vorgesehen. Die gewählte Aufteilung des Stoffes bringt es mit sich, dass die Information über eine bestimmte Substanz in drei verschiedenen Bänden aufgesucht werden muss: C, «Verbindungen», D, «Die Chemie in Lösung», E, «Koordinationsverbindungen». Der vorliegende erste Band E 1 beschäftigt sich mit Komplexverbindungen mit Neutralliganden, wobei  $\text{NH}_3$ , N-Heterozyklen, Amide und Phosphinoxide am meisten Platz beanspruchen. Als Einleitung bringt der Band eine Übersicht über Strukturen repräsentativer Uran-Komplexe und eine knappe Zusammenstellung über die Spektren von Lösungen. Der ganze Band ist in englischer Sprache geschrieben, was sicher von vielen potentiellen Gmelin-Kunden lebhaft begrüsst wird.

*A. Ludi*

### The Einstein Myth and the Ives Papers: A Counter-Revolution in Physics

By *Dean Turner* and *Richard Hazelett*. 314 pages. 1979. The Devin-Adair Company, Old Greenwich Connecticut 06870. Price bound \$ 22.50.

Es handelt sich um ein gediegen ausgestattetes Buch von 314 Seiten, dessen Herausgeber sich darum bemühen, nachzuweisen, dass die Naturwissenschaft Einstein und seiner Relativitätstheorie auf den Leim gegangen ist. Das Buch enthält eine Fülle interessanter Überlegungen im Zusammenhang mit der Gleichzeitigkeit entfernter Ereignisse, dem Zwillingsparadoxon, der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit usw., die dem Leser klarlegen sollen, dass die Relativitätstheorie dem gesunden Menschenverstand widerspricht. Ich stimme mit den Herausgebern überein, wenn sie schreiben: "The minds of students need training in detecting contradictions . . . There is no better training ground than to uncover the errors of physics in the twentieth century". Das vorliegende Buch eignet sich dazu recht gut (übrigens auch als Übungsmaterial zur nichteuklidischen Geometrie: der Band enthält als Dazugabe einen «Beweis» des Parallelenaxioms von Euclid!) Was mich dagegen entschieden stört ist der missionarische Eifer, mit dem die Autoren ihr Material an den Mann zu bringen versuchen. Unter anderem werden dem Leser dialektische Instruktionen gegeben, die es ihm ermöglichen sollen, den Inhalt des Buches in der Diskussion mit orthodoxen Anhängern der Relativitätstheorie zu verteidigen. Dieser Eifer erinnert an unselige Vorgänge in den dreissiger Jahren, als durch Publikationen wie «100 Autoren gegen Einstein» versucht wurde, die Wissenschaft wieder dem wahren Licht zuzuführen. Wenn Sie nicht ohnehin der Auffassung sein sollten, dass Wissenschaft nicht auf dem Feld des ideologisch verbrämten «gesunden Menschenverstandes» abgehalten wird, dann lesen Sie bitte die Rezension, die A. v. Brunn jenem Pamphlet widmete (Naturwissenschaften 19 [1931] 254).

*H. Leutwyler*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

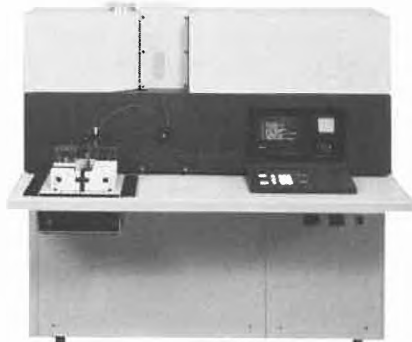
## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Computerkontrolliertes Plasma-Emissionsspektrometer (ICP)

Die herausragenden Merkmale der ICP-Fackel als Atomreservoir für die Atomemissionsspektroskopie sind:

- minimale Matrixeffekte dank hoher Temperatur und langer Verweilzeit der Atome in der heissen Zone
- lineare Eichkurven von 4 bis 5 Dekaden, da das ICP ein intensiver, aber optisch dünner Strahler ist

Das programmierbare, sequentielle Plasma-Emissionsspektrometer *IL Plasma 100* von Instrumentation Laboratory, Boston/USA, ermöglicht zum erstenmal die kompromisslose Nutzung dieser Eigenschaften des ICP, indem es dem Analytiker die freie Wahl der Analysenlinien, Beobachtungshöhen und Messzeiten usw. überlässt.



Das IL 100 misst pro Minute 20 Elemente. Die für Spektrometer dieser Auflösung und Leistung bisher notwendige teure Präzisionsmechanik wird weitgehend durch Computerleistung ersetzt; das Gerät orientiert sich an den Spektrallinien einer eingebauten Quecksilberdampflampe.

Störende Streulichteffekte wurden durch Serienschaltung zweier Monochromatoren weitgehend eliminiert.

Bestehend einfach ist die Bedienung des IL 100: Die Elemente und deren Analysenlinien können auf einem Bildschirm abgerufen werden. Der Bildschirm dient im weiteren zur Dialogbedienung und Aufzeichnung von Feinspektren, Eichkurven, Flammenhöhenprofilen usw.

Zuerst wird vom Analytiker ein Analysenprogramm ausgearbeitet und auf Magnetbandkassetten gespeichert. Die Bedienung in der Routine erfolgt dann mit nur 8 Tasten; die Kommentare auf dem Bildschirm können sogar Schweizerdeutsch sein.

Das IL Plasma 100 lässt sich mit 95plätzigem Probenwechsler ausrüsten und ist leicht mit EDV-Geräten zu kombinieren.

Leserdienst 21

### 2- oder 3-Kanal Y/X, t-Schreiber mit Fernsteuerung

Bis zu 3 verschiedene Funktionen lassen sich mit diesem Schreiber gleichzeitig aufzeichnen. Für die Diagrammerstellung wird die jeweils zweckmässigste Technik gewählt. Die Aufzeichnung erfolgt entweder auf Einzelblatt 250 mm × 250 mm oder auf Papierrolle. Das Papier wird elektrostatisch festgehalten. Die Weiterschaltung der Papierrolle ist auch in Intervallen von Diagrammlänge möglich. Im Y/t-Betrieb können die Schreibstifte mit der Zeitbasis 5s bis 10h/250 mm, oder die Papierrolle mit einem Schrittmotor von 10 h/mm bis zu 600 mm/h vorwärts bewegt werden. Alle Bedienungsfunktionen lassen sich mit externen TTL Pegeln über eine 8polige Steckverbindung fernsteuern. Die Schreiber arbeiten sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Lage.

Leserdienst 22

### Computerisiertes Scanning Densitometer-System

Transidyne General stellt sein neues, computerisiertes Scanning Densitometer-System vor, den RFT-Scanner und den dazugehörigen Integrator.

Der RFT-Scanner ermöglicht, in wenigen Minuten fertige Resultate zu erhalten. Durch die automatische Nullpunkteinstellung muss das Gerät nicht kalibriert werden. Es können Proben bis zu 20 × 20 cm verwendet werden. Der grosse Probenraum und ein vielseitiges Angebot an Zubehör gestattet Dünnschicht-Chromatogramme, Gel-Röhrchen und Platten, Agarose, Zellulose-Acetat Folien, Papierstreifen auf dem RFT-Scanner auszuwerten. Der RFT-



Scanner bietet standardmässig die Möglichkeit der Reflektions-, Fluoreszenz- und Transmissions-Messung.

Der Wellenlängenbereich ist zwischen 190 und 740 nm variabel einstellbar.

Auch der Integrator hilft Zeit zu sparen. Es können Fraktionen zugegeben, weggenommen oder unterdrückt werden. Es muss nur die ID-Nummer eingegeben, die Kombination der Methode und die Ausdruck-Sequenz eingestellt werden. Mittels Knopfdruck auf die «Print»-Taste beginnt der Integrator zu arbeiten. Er druckt leise, mit 4 Linien pro Sekunde:

Bereich, Prozent und Prozent Zeit des 3-digit Normalisierungs-Faktors.

Der Integrator speichert 65 Fraktionen und löst sie bis 0,2% Vollausschlag auf.

Der Integrator nimmt auch Integrale in einem Bereich von 4,2 Millionen zu 1 auf. Ebenso gibt er eine Peak-Integration für 14 Minuten.

Leserdienst 23

### Der Nachfolger des Psychrometers

Vom theoretischen Standpunkt aus sind psychrometrische Messungen für die Bestimmung der relativen Feuchte genau. Für



den Praktiker hat die psychrometrische Methode den Nachteil, eine indirekte Messmethode zu sein. Das Messresultat wird dabei durch eine ganze Reihe von Faktoren beeinträchtigt, welche vom Anwender nur bedingt erkannt und sehr schwer eliminiert werden können:

- barometrischer Druck
- Reinheit und Temperatur des verwendeten Wassers
- Reinheit der zu messenden Luft
- Luftgeschwindigkeit
- Genauigkeit der Thermometer
- Abweichungen der beiden Thermometer voneinander etc.

Mit der neuen Generation der elektronischen Hygrometer *Rotronic Hygroskop* ist es heute möglich, die relative Feuchte direkt und daher genau zu messen. Der Messwertgeber, welcher für diese Instrumente verwendet wird, ist sehr stabil, frei von jeder Hysterese und weist einen grossen Messbereich auf. Zusammen mit den Rotronic Hygroskop Hygrometern werden Eichvorrichtungen und Eichlösungen geliefert, welche eine Eichung des Messgerätes und seiner Fühler mit einer Genauigkeit von  $\pm 1,5\%$  rF ermöglichen. Daher werden die Rotronic Hygroskop Feuchtemessgeräte immer häufiger als Kontrollinstrumente für andere Messgeräte verwendet.

Leserdienst 24

### Pico-Sekunde Stickstoff-LASER

Der neue *P.R.A. Stickstoff Laser* liefert 200 kW Pikleistung mit 50  $\mu$ J Energie pro Puls. Die Repetitionsrate ist variabel (0 bis 100 Hertz) mit einer Durchschnittsleistung von 1 mW bei 20 Hz. Möglichkeit externer Triggerung.



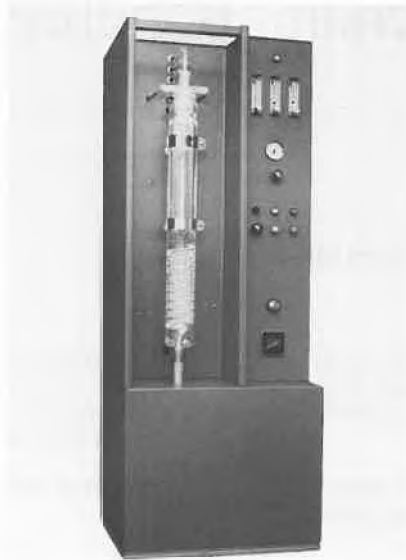
Beachtenswert ist die variable Pulslänge von 100 bis 350 Picosekunden. Dieser Laser ist besonders für Anwendung mit Bezug auf Lebensdauer oder zeitabhängigen Versuchen (u. a. PMT Eichungen) geeignet. Als Zubehör sind zwei Farbstofflaser erhältlich. Die Pulslänge der stickstoffgepumpten Farbstofflaserpulse sind ungefähr die Hälfte der Stickstofflaser-Pulsbreite.

Der Laser braucht keine externe Pumpe, wiegt nur 7 Kilogramm und kostet unter Sfr. 16000.-.

Leserdienst 25

### Schadstoffe verbrennen

Für giftige oder übelriechende Gase und Dämpfe bestehen immer strenger werdende Immissionsschutz-Auflagen. Die sichere und gefahrlose Beseitigung von feuergefährlichen und toxischen Abgasen gelingt durch vollständige Oxidation bei sehr hoher Temperatur und anschließende Absorption der entstehenden Oxide bzw. Säuren. Die Verbrennungsapparatur H1 gestattet die kontrollierte quantitative Verbrennung durch eine Wasserstoff-Hilfsflamme mit erheblichem Sauerstoff-Überschuss in einem abgeschlossenen Brennraum aus Quarzglas. Dieser äusserst korrosionsbeständige Werkstoff widersteht Angriffen durch Metalle, Phosphor, Schwefel oder Halogene



enthaltende Substanzen. Durch ständige Spülung des Brennraumes ist selbst die Gefahr eines Angriffs durch Flusssäure ebenso ausgeschlossen wie das Festbacken von Verbrennungsrückständen.

Die Anlage ist praktisch wartungsfrei. Zahlreiche logisch miteinander verknüpfte Überwachungsorgane verhindern Fehlbedienung. Das die Anlage verlassende Abgas ist frei von Schadstoffen, und die Verbrennungsprodukte können aus der wässrigen Absorptionsflüssigkeit nach bekannten Abwasser-Reinigungsverfahren entfernt werden.

Leserdienst 26

### ICP-Quantometer

ICP Induktiv gekoppeltes Plasma hat ein neues Gebiet in der Anwendung der optischen Emissions-Spektrometrie eröffnet. Diese Quantometer analysieren Proben durch die Erzeugung eines Aerosolgas aus der Probe, das durch ein sehr stabiles Argon-Plasma mit Temperaturen von 2000 bis 8000 °K angeregt wird. Das vom Gitterspektrometer zerlegte Licht der Anregung wird so wie im klassischen Emissions-Quantometer gemessen.

ICP-Quantometer werden für die Analyse der Elemente von Lithium bis Uran zur Bestimmung der Konzentrationen vom ppb-Bereich bis zu 50 % (in Lösung) eingesetzt.



Häufige Anwendungsbereiche für ICP-Quantometer sind die Analyse der Lösungen von Öl, Wasser, biologischen Mate-

rialien, Metallen, Erde und geologischen Proben, industriellen Verbindungen, Lebensmittelzusätzen, pharmazeutischen Produkten und vielem mehr.

Auf der Analytica 80 (München, 29.4. bis 2.5.1980) stellt ARL in Halle 11, Stand 109/286 die nachfolgenden Modelle aus:

- 35000 C ICP sequentielles Quantometer, das unter kompletter Rechnerkontrolle arbeitet
- 34000 ICP simultan-Quantometer, das mit sehr hoher Geschwindigkeit arbeitet.

Leserdienst 27

### Neuer Thermodrucker mit graphischer Ausgabe für Hewlett-Packard GC-/MS-Systeme

Ein neuer Thermodrucker mit Graphikausgabe wird jetzt für die Gaschromatograph/Massenspektrometer (GC/MS)-Systeme HP-5985 und HP-5993 angeboten. Der Drucker zeichnet sich durch eine hohe Auflösung aus und ermöglicht erhebliche Kosteneinsparungen. Das Modell HP-9876A ersetzt zu etwa einem Drittel des Preises sowohl die Hartkopieausgabe wie auch den zur Zeit mit den HP GC/MS-Systemen verwendeten Zeilendrucker.

Der kompakte, als Tischgerät verwendbare Drucker HP-9876A bietet eine Druckgeschwindigkeit von 480 Zeilen pro Minute und ist somit doppelt so schnell wie die bisher mit den GC/MS-Systemen verwendeten Zeilendrucker. Ferner dient der Drucker auch als Ausgabeinheit für das Graphiksichtgerät HP-2648A, wobei eine punktweise Kopie des Bildschirminhaltes mit hoher Auflösung in etwa 30 Sekunden erzeugt wird.

Das kontrastreiche, nicht verblassende (lichtechte) Papier ist als Endlosausführung erhältlich, so dass die Probleme bei Einzelblättern und die für lichtempfindliches Papier erforderlichen Sondermassnahmen entfallen. Das in metrischen oder englischen Formaten erhältliche Papier ist blau- oder schwarzdruckend lieferbar.

Zu weiteren Merkmalen des Druckers gehören Formularvorschubsteuerung, eine eingebaute Selbstprüfroutine und sieben über die Software wählbare Zeichensätze.

Leserdienst 28

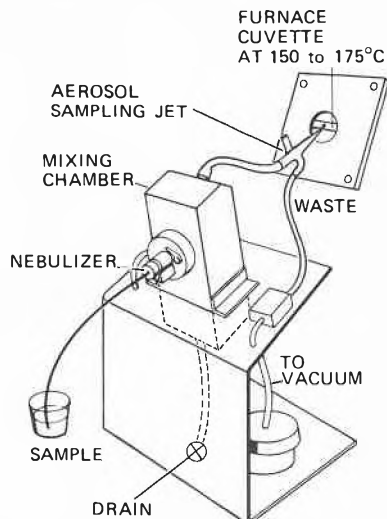
### Inhalationskur für die flammenlose AAS

Dieser Probenwechsler für die Atomabsorption funktioniert nach einem neuartigen Prinzip:

Die Probe wird versprüht und als Aerosol in das bereits ca. 150 °C warme Graphitrohr «aufgetrocknet».

Durch Wahl der Auftrocknungszeit lässt sich die Empfindlichkeit der Küvette verringern oder steigern. Damit schliesst sich die Empfindlichkeitslücke zwischen diesen beiden Techniken.

Die Graphitrohrtechnik wird zur schnellen, mühelosen Routinemethode; die Präzision



nähert sich den Werten der Flammenmessungen.

Das System umfasst einen 95plätzigen Wechsler und lässt sich selbstverständlich in flammenloser- und Flammen-AAS für wässrige und organische Lösungen einsetzen.

Erfahren Sie mehr über diesen revolutionären Probenwechsler!

Leserdienst 33

### Neues Kompaktdosiergerät für Feststoffe

Oft stellt sich in der Produktion, in Pilot-Anlagen oder im Labor das Problem, pulver- oder granulatförmige Güter wie auch Flocken und Fasern in kleinen Leistungsbereichen zu dosieren. Erwünscht wird daher ein in den Abmessungen kompaktes Gerät, das aber dennoch die oft schwer fließenden Güter ohne Betriebsstörung zuverlässig dosiert.

Die Firma *Gericke* (Regensdorf-Zürich und Singen/Htwl.) hat nun ein neues Präzisionsdosiergerät in Kompaktbauweise herausgebracht (vgl. Abbildung). Das Gerät dosiert mit verschiedenen, leicht auswechselbaren Einsätzen in einem Leistungsbereich von 0,1 bis ca. 200 l/h. Die Verstellbarkeit kann wahlweise 1:9 oder 1:20 betragen,



auch mit Fernbedienung. Besonders wichtig für den Anwender ist, dass das kleine, nur 30 kg schwere Gerät dennoch eine patentierte Produktauflockerung enthält, welche konzentrisch um die Dosierspirale angeordnet ist und das Gut vor der Dosierung homogenisiert. Gleichzeitig wird die Gefahr von Brückenbildung vermindert, wie sie sonst bei Dosiergeräten für kleine Leistung in herkömmlicher Bauart der Fall ist. Das Problem, das Gut in den kleinen Querschnitt der Dosierschnecke hineinzubringen, wird dadurch gelöst, dass diese aus der Mitte der homogenisierten Zone heraus das Dosiergut abzieht. Verschiedene standardmässige Drehzahl-Regelgeräte gestatten je nach Anforderung eine DrehzahlEinstellung mit Regelabweichungen von wahlweise  $\pm 0,1\%$  bzw.  $1\%$  oder  $3\%$ .

Das Gerät wird für eine Vielzahl von Feststoffen eingesetzt wie Chemikalien, Nahrungsmittel, Gewürze, Mineralien, Kreide, Kunststoffe.

Leserdienst 34

### Ein neuer Kunststoff-Füllkörper: Der Super-Torus-Sattel

Ebenso wie bei den keramischen Füllkörpern verlief die Entwicklung bei den Kunststoff-Füllkörpern ausgehend vom einfachen zylindrischen Raschig-Ring zunächst zum Pall-Ring, der dieselbe Aussenform hat, dessen Innenraumflächen durch Öffnungen im Zylindermantel für den Stoffaustausch nutzbar gemacht werden, und der geringere Druckverluste und grössere Gasgeschwindigkeiten ermöglicht.

Vor allem die relativ grosse Bruchempfindlichkeit des Pall-Rings in der keramischen Ausführung führte dann zur Entwicklung der halbkreisförmigen Sättel in der Form eines halben Toroids, bekannt zum Beispiel unter der Bezeichnung Torus-Sattel. Dieser Füllkörper ist in keramischem Material heute die am meisten verbreitete und wirtschaftlichste Füllkörperform.

Diese bisher bekannten bogenförmigen Füllkörper haben sich jedoch in der vom keramischen Körper her bekannten glatten Form in Kunststoff nur in beschränktem Umfang einführen können. Das liegt hauptsächlich daran, dass die wegen ihrer weitgehenden chemischen Beständigkeit – vor allem Alkalibeständigkeit – notwendigerweise verwendeten Kunststoffe hydrophob, das heisst wasserabweisend sind. In der Mehrzahl der Fälle werden aber Waschflüssigkeiten auf wässriger Basis eingesetzt, die die Oberfläche dieser alten Form der Sattelkörper relativ schlecht benetzen und dazu neigen, in Form von Rinnsalen über die Oberfläche dieser Füllkörper abzulaufen. Natürlich führt dies zu schlechten Austauschwirkungen. Aus diesen Gründen konnten die in dieser Form gestalteten Kunststoff-Sattel-Füllkörper sich nicht durchsetzen, so dass bis vor kurzem in Kunststoff der Pall-Ring am häufigsten eingesetzt wurde.

### Eine neue Form führt zu besseren Eigenschaften

Die neu entwickelte Sattelkörper-Form, bekannt geworden unter dem Namen Super-Torus-Sattel, und ein Vergleichstyp führen zu entscheidenden Verbesserungen der Eigenschaften.

Gegenüber dem Pall-Ring sind vor allem der niedrigere Druckverlust bzw. bei gleichem Druckverlust die beträchtliche Steigerung des Durchsatzes sowie der günstigere Austauschereffekt hervorzuheben.

Beide Körper haben gezahnte Randkanten zur Schaffung von Abtropfstellen, die beim Vergleichsfüllkörper in einer Ebene liegen. Der Super-Torus-Sattel ist dagegen am Auslauf der Oberflächenwellen räumlich gestaltet. Darüber hinaus hat der Super-Torus-Sattel weitere Abtropfnasen beim Einlauf in Wölbung, sowohl innen als auch aussen.

Als entscheidender Unterschied zwischen beiden Füllkörpern ist wohl die starke räumliche Wellung der Seitenflächen beim Super-Torus-Sattel anzusprechen. Die aus den Versuchsergebnissen hervorgehende Verbesserung des Austauschereffektes gegenüber der Vergleichstypen muss in der Hauptsache dieser Oberflächenwellung zugeschrieben werden, die wohl eine wesentliche Verlängerung des Gas- und Flüssigkeitsweges sowie eine Erhöhung der Turbulenz zur Folge hat.

Es ist einleuchtend, dass verhältnismässig schmale Stege auf den Seitenflächen eines Sattelkörpers (in der Grösse 2 nur wenig höher als 1 mm) nur eine ungenügende Leitfunktion haben. Dagegen hat die Oberflächenwellung des Super-Torus-Sattels den Effekt, die gegenseitige Neutralisation von Austauschfläche bei parallel nebeneinanderliegenden Körpern zu verhindern und damit die vorhandene Austauschfläche zu einer besseren Funktion zu führen.

Leserdienst 35

### Marin stellt eine neue Serie von automatischen Entfettungsanlagen mit organischen Lösemitteldämpfen vor

Diese in Serien fabrizierten Entfettungsanlagen sind in vier Standard-Modellen lieferbar. Alle Modelle sind mit einem automatischen Transporteur des Typs «Unilift» versehen, der die automatische Ausführung folgender Phasen erlaubt:

1. Absenken in Dampfzone für die Entfettung der Werkstücke
2. Halt in Kühlzone für Trocknung der Werkstücke
3. Zurückfahren in die Be- bzw. Entladezone.

Die Zeiten der verschiedenen Phasen werden durch unabhängige von Hand regulierbare Zeitrelais geregelt.

Der Boden neigt sich gegen eine Inspektionsöffnung, welche eine einfache Wartung erlaubt.

Die Heizung erfolgt mit elektrischen, gepanzerten, direkt im Lösemittel eingetauch-

ten Widerständen. Die Heizelemente arbeiten mit niedriger Wärmeabstrahlung, um deren Überhitzen zu vermeiden und um höchste Betriebssicherheit zu gewähren.

Die Marin-Entfettungsanlagen bestehen aus nichtrostendem Stahl und sind doppelwandig ausgeführt. Zwischen diesen befindet sich eine Isolation aus Glaswolle, um Wärmeverluste zu vermeiden.

Damit keine Lösemitteldämpfe der Maschine entweichen können, ist am oberen Rand ein Absaugkragen montiert, der den Sicherheitsnormen entspricht.

Auf all diesen Maschinen haben Versuche mit einem Dräger-Apparat ergeben, dass der MAK-Werk der jeweiligen Lösemittel rund um die Maschine immer unter 50 ppm blieb.

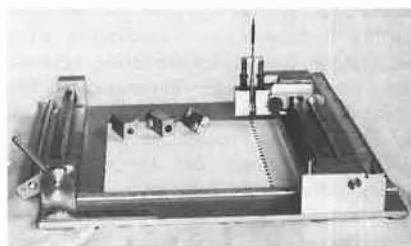
Alle unsere Modelle können mit einem Kühlgerät ausgestattet werden, welches die Lösemittelverluste wesentlich herabsetzt und keinen Anschluss ans Wassernetz benötigt.

Leserdienst 36

### Das erste Universalgerät für Dünnschicht-Chromatographie und Elektrophorese – Scilab-Applycutter M\*

ist mit einfach auswechselbaren Vorsätzen für diverse Funktionen umrüstbar. Der

präzise laufende Halter für alle Vorsätze und die integrierte Einrichtung zum Brechen der DC-Platten vermeiden jegliche Kontamination und Beschädigung der DC-Schicht.



Ein Handgriff genügt und Scilab-Applycutter wird umgerüstet auf:

*Schneidegerät* für DC-Platten – mit einem selbstfedernden Diamant ausgerüstet. Alle kommerziellen Plattenformate ab 40 × 20 cm werden in beliebige Formate schnell und präzise geschnitten.

*Abkratzer* für DC-Schicht – mit einem verstellbaren Schaber ausgerüstet. DC-Schicht kann auf beliebiger Stelle und in einer von 1 bis 4 mm einstellbaren Breite linienförmig abgekratzt werden.

*Auftragegerät* für *punktförmige* Proben-Auftragung – mit Scilab-FIX Universal-Kapillarhalter kombiniert. Der Auftragedruck ist immer konstant und ab 5 g wählbar.

*Schneidegerät* für DC-Folien und Papier – mit auswechselbarer Scapell-Klinge ausgerüstet.

*Auftragegerät* für *linienförmige* Proben-Auftragung – mit modifizierten Hamilton-Spritzen. Die Probe kann *direkt* oder *indirekt* auf die präparative oder analytische DC-Schicht linienförmig aufgetragen werden.

Auch die mehrmalige punkt- oder linienförmige Auftragung auf die gleiche Stelle ist stets reproduzierbar und immer unter Kontrolle.

Leserdienst 37

## Neue Vertretung

### Bandelin Sonorex-Ultraschallgeräte jetzt neu bei der IG

Ultraschall-Reinigung, die beste und billigste Reinigungsmethode, intensiver und schonender als Bürsten, Kratzen, Waschen, Reiben oder Spülen. Die kontinuierlich pulsierende Ultraschall-Kavitation in der Reinigungslösung entfernt Schmutz auch von sonst unzugänglichen Stellen in Sekundenschnelle.

Bandelin hat ein umfassendes Angebot an Geräten wie auch an Zubehör und Chemikalien. Es wurden bereits über 40000 Sonorex-Geräte verkauft.

Verlangen Sie die Unterlagen mit:

Leserdienst 38

## Neue Firmenschriften

### ICI-Studie für die Chemische Industrie

Eine willkommene Unterstützung für den Konstrukteur von Chemieanlagen ist die deutsche Fassung einer ICI-Publikation mit dem Titel «Der Störfall in chemischen Betrieben».

Die Autoren sind *Ellis Knowlton* und *Keith Shipley* von der ICI Pharmaceuticals Division. Die Studie ist bereits in Großbritannien und in den Niederlanden erschienen. (Chemical Industries Association, GB 1977).

Die Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie hat nun im Zuge ihrer Sicherheitskampagne eine deutsche Übersetzung veröffentlicht.

Hauptautor *Ellis Knowlton* zur ICI Studie: «Mit ihrer Hilfe können Konstrukteure und Betriebspersonal die verschiedenen Stufen eines Verfahrens untersuchen und potentielle Abweichungen vom vorgesehenen Arbeitsablauf analysieren». Auf diese Weise wird Störfällen vorgebeugt.

Chemische Industrie und Anlagenhersteller profitieren gleichermassen von dieser Methode. Chemetics International Ltd., eine Niederlassung der ICI Tochter Canadian Industries Ltd. in Vancouver, arbei-

tet seit vier Jahren mit der Studie: «eine wertvolle Verkaufshilfe».

Die Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie in Heidelberg, zu deren Aufgabenbereich u. a. die medizinische Betreuung nach Arbeitsunfällen gehört, ist auf dem Gebiet der Unfallverhütung natürlich stark engagiert. Mit der Veröffentlichung von «Der Störfall in Chemischen Betrieben» leistet sie einen wichtigen Sicherheitsbeitrag zur Früherkennung von Gefahrenquellen und Betriebsstörungen.

Nach einer ersten Auflage von 10000 Exemplaren plant die Berufsgenossenschaft auch begleitende Kurse unter der Mitarbeit von Autor *Ellis Knowlton*. Das Buch wird kostenlos abgegeben.

Leserdienst 39

### Fluka-Katalog 1980/81, Biochemikalien und Reagenzien

Soeben ist das neue, 830 Seiten umfassende Werk erschienen. Im Labor überall beliebtes und willkommenes Nachschlagewerk ist der *Fluka-Katalog* auch in dieser Auflage durch verschiedene Ergänzungen erweitert und bereichert worden. Schon auf den ersten Blick erkennt der *Biochemikalienver-*

*braucher*, dass «seine Produkte» in einer übersichtlichen Darstellung in 35 Sachgruppen und vielen Untergruppen zusammengefasst dargestellt worden sind. Der Zugriff zum grossen Angebot an Biochemikalien der Fluka ist damit wesentlich erleichtert worden, insbesondere als den Eigenheiten der Nomenklatur im Bio-Jargon besonderes Augenmerk geschenkt wurde.

Eine weitere wichtige Erneuerung stellt die Einführung der *Chemical Abstract Registry Number* dar, ein Umstand, der jedem Literatursuchenden viel Arbeit ersparen wird und die Verbindungen zusätzlich zur Bezeichnung, Synonym und Formel eindeutig charakterisiert.

Auffallend sind die vielen *zusätzlichen physikalisch-chemischen* Daten, die zusammen mit Garantiewerten und Gehaltsangaben die Fluka-Produkte genau umschreiben. Erwähnenswert ist vor allem auch die Tatsache, dass sich die angegebenen Werte unmittelbar auf die angebotenen Verbindungen beziehen und auf analytischen Bestimmungen der Fluka beruhen. Der Chemiker wird dadurch mit echten Daten und nicht mit Literaturwerten informiert.

Die Palette der angebotenen Verbindungen ist wiederum namhaft erweitert worden,

viele moderne Reagenzien und Bausteine für die chemische Synthese sind neu dazugekommen, ihre Anwendung wird in vielen Fällen durch neueste Literaturzitate dokumentiert.

Auf dem Gebiet der täglichen Verbrauchschemikalien fällt auf, dass Fluka ihr Sortiment an *analytischen Reagenzien* stark erweitert hat. Besonderes Augenmerk werden die Lösungsmittel für Pestizidrückstandsanalyse, dann aber auch die Lösungsmittel für HPLC oder der Ionen Standard Lösungen finden.

Im Labor ist der Fluka-Katalog aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken, er ist zum eigentlichen Schlüssel zum modernen Laborchemikalienangebot geworden.

**Leserdienst 42**

### HPLC Lösemittel und Reagenzien

18 preiswerte HPLC Lösemittel über einen weiten Polaritätsbereich und in hervorragender Qualität sind nun auch in der Schweiz lieferbar. Niedrigste UV-Absorption, geringste Verdampfungsrückstände, niedrigster Wassergehalt und gleichbleibender Brechungsindex werden vom Hersteller garantiert und genau aufgeführt. Das gesamte Spektrum jedes einzelnen Lösungsmittels gibt Ihnen auch Aufschluss über deren UV-Verhalten im unteren Wellenlängenbereich. Im weiteren sind nun auch Reagenzien in fester oder O, IM Lösung für die Ionen-Paar-Chromatographie erhältlich.

**Leserdienst 43**

### Broschüre über «schlüsselfertige» Labordatensysteme

Von Hewlett-Packard ist nun eine zwanzig Seiten umfassende Broschüre über die «schlüsselfertigen» Labordatensysteme der Serie HP-3350 erhältlich.

Anhand von Diagrammen, ausführlichen Tabellen und Beispielen werden in dieser Broschüre die vielen Eigenschaften der rechnergestützten Systeme HP-3350 veranschaulicht. Diese programmgesteuerten Systeme dienen zur Erfassung und Verarbeitung von Daten, die in Gas- und Flüssigkeitschromatographen und ähnlichen in der chemischen Analyse verwendeten Geräte anfallen und finden ihren Einsatz in Bereichen wie Forschung, Qualitätskontrolle und Prozessüberwachung.

Die mit der LAB BASIC-Software gegebene Flexibilität zusammen mit der «schlüsselfertigen» Chromatographie-Software ermöglicht eine problemlose Systemerweiterung im Falle zunehmender Automatisierung. Die Systeme sind für die Steuerung zahlreicher Ein-/Ausgabegeräte und Speichereinheiten ausgelegt.

Die Broschüre ist kostenlos und kann bei Hewlett-Packard (Schweiz) AG Abteilung Analytik, Zürcherstrasse 20, 8952 Schlieren, angefordert werden.

**Leserdienst 44**

### Ein neuer Katalog, der in keiner Dokumentation fehlen darf – der neue NUNC-Katalog von der IG

Auf über 20 Seiten wird das in 5 Gruppen gegliederte Programm übersichtlich und komplett vorgestellt. Ihr Exemplar ist reserviert.

NUNC-Kunststoffartikel für die Zell- und Gewebekultur und Bakteriologie. Sowie Probenröhrchen, Transport-Systeme und Probenahme-Kits.

Verlangen Sie den Katalog mit:

**Leserdienst 45**

### Supraleitende Magnete

Ist der Titel einer neuen Applikationschrift der Firma Oxford Instruments. Darin werden technische Aspekte dieser Technologie behandelt, die die Oxford zum «Industrial Research Award» 1979 verhalf. Eine Kopie wird an qualifizierte Interessenten (Berufsadressen) gratis abgegeben.

**Leserdienst 46**

### Supraleitendes NMR-Spektrometer für die Untersuchung von Festsubstanzen

In regelmässigen Abständen erscheint die Publikation VIA der Varian AG mit Applikationsberichten über NMR (Nuclear Magnetic Resonance), EPR (Electron Spin Resonance), Gas- und Flüssig-Chromatographie, sowie über Atomabsorptions- und UV/VIS-Spektrophotometrie.

Die jüngste Ausgabe von VIA (Vol.13, Nr.3) berichtet über ein neues Zubehör zum supraleitenden NMR-Spektrometer XL-200, welches NMR-Untersuchungen an Festsubstanzen ermöglicht. Ausserdem enthält VIA 13/3 Beiträge über das E-900 EPR Datenerfassungssystem, die Analyse von Phenolen in Wasser, die Bestimmung von Wasserstoff in Gasgemischen und einige weitere Applikationen.

VIA 13/3 ist erhältlich in englischer Sprache mittels

**Leserdienst 47**

### Revolutionäre, Hochlastige und -genaue

Das sind nur einige der Kapitel-Überschriften aus dem neuen *Sartorius-Waagen-Katalog 1980*, der soeben erschienen ist. Bei den Revolutionären handelt es sich hier um die oberhalbigen elektronischen Analysenwaagen. Die Hochlastigen sind die elektronischen Präzisionswaagen von 8.000 g bis inzwischen 60.000 g, und unter dem Titel «Die Hochgenauen» findet der Interessent die elektronischen Mikro- und Ultramikrowaagen.

Insgesamt gibt der Göttinger Hersteller in dieser Neuerscheinung auf 32 Seiten DIN

A 4 – durchgehend vierfarbig gestaltet – einen umfassenden Einblick in sein Waagen-Programm nach dem letzten Stand der Dinge. Auf 2 Seiten sind dabei auch noch «Die Traditionellen» mit von der Partie. Besondere Aufmerksamkeit aber hat man der wichtigen Peripherie rund um die elektronischen Waagen gewidmet. Da gibt es auf 8 Seiten eine Vielzahl von Angeboten, Mitarbeiter, Dienstleister, Helfer und Dolmetscher genannt. Und grafische Darstellungen zeigen dazu die mögliche Vielfalt von Gerätekombinationen in denkbar übersichtlicher und verständlicher Form.

Der Sartorius-Katalog «Waagen 1980» ist auf Anforderung kostenlos erhältlich mit:

**Leserdienst 48**

### Oil-dri all Purpose, ein all-round Absorber

Es handelt sich hier um ein mineralisches und völlig neutrales Produkt, das weder brennbar noch giftig ist. Die Anwendung ist deshalb absolut ungefährlich und erfordert keinerlei Vorsichtsmassnahmen. Öllachen oder feuchte Stellen werden mit OIL-DRI eingestreut, mit dem Besen verrieben und dann zusammengekehrt. Der Boden ist sofort trocken und sauber, sowie fettfrei. Der Anwendungsbereich erstreckt sich von der Reinigung von Strassen nach Ölunfällen bis zum Einsatz im Haushalt.

Wichtig! Oil-dri eignet sich ausgezeichnet zur Prophylaxe. Mit diesem Mittel eingestreuete Böden sind absolut rutschsicher. Die Dunkelfärbung des Produktes zeigt die Sättigung an, erst dann ist ein Austausch erforderlich. Mit einem Sack (22,7 kg) kann eine Fläche von bis 25 m<sup>2</sup> sicher eingestreut werden.

In der ganzen Schweiz unterhalten geeignete Firmen ein Auslieferungslager. Weitere Depositäre sind willkommen.

Verlangen Sie ausführliche Unterlagen durch:

**Leserdienst 49**

### Perkin-Elmer gibt die Herausgabe des umfangreichsten Newsletter über Chromatographie bekannt

Als Fortsetzung der Newsletter-Serie über Chromatographie ist eine 40seitige Ausgabe erschienen, die fünfzehn Artikel von Anwendungen der neuesten Technik der Flüssigkeit- und Gas-Chromatographie enthält. Sieben von diesen Artikeln stammen von verschiedenen Laboratorien.

Die Überschriften der Beiträge lauten:

The Determination of Valproic Acid in Plasma Using Reversedphase Liquid Chromatography (Order No. LC-148).

The Liquid Chromatographic Determination of Phenytoin and Phenobarbital in Brain Tissue (Order No. LC-149).

The Determination of Chloramphenicol in Serum Using Liquid Chromatography (Order No. LC-150).

The Determination of Ethambutol Gas

Chromatography (Order No. GC-285).  
 The Determination of Procainamide and N-Acetyl-Procainamide Using Soap Chromatography (Order No. LC-151).  
 The Analysis of Industrial Wastes for Priority Pollutants by Gas Chromatography (Order No. GC-286).  
 Determination of Phenol in Aqueous Samples by LC with Fluorescence Detection (Order No. LC-152).  
 Glass Open Tubular Columns with Thick Liquid-Phase Films for Low Boiling Compounds (Order No. GC-288).  
 The Determination of Amino Acids in Physiological Fluids Using Liquid Chromatography and Fluorescence Detection (Order No. LC-154).

Liquid Chromatographic Separation of Tricyclic Antidepressant Drugs Using High pH Mobile Phases (Order No. LC-153).  
 The Determination of Vinyl Chloride Monomer in Charcoal-Loaded Personnel Monitor Tubes Using the Automated Gas Chromatographic Head Space Technique (Order No. GC-284).  
 Applications of a New Head Space Gas Chromatography (Order No. GC-287).  
 Polymer Characterization by GPC Using On-Line Data Processing (Order No. LC-156).

Improvements in the Liquid Chromatographic Separation of Some Tricyclic Antidepressants (Order No. LC-157).  
 The Detection of Free Estriol Using Liquid Chromatography and Far UV Excitation Fluorescence (Order No. LC-158).  
 Der Newsletter über Chromatographie wird unter der Bestellnummer CHN-14 kostenlos abgegeben. Sonderdrucke der einzelnen Beiträge sind mit der angegebenen individuellen Bestellnummer erhältlich. Und wer den Newsletter regelmässig erhalten möchte, erwähnt dies einfach auf der Bestellung.

Leserdienst 50

## Chemie-Wirtschaft

### Plüss-Staufer AG, Oftringen

Bericht über die Generalversammlung vom 28.2.1980 und das Jahresergebnis für 1979. Die Aktionäre der Plüss-Staufer AG haben den 76. Geschäftsbericht und die Bilanz für 1979 an der Generalversammlung vom 28. Februar 1980 genehmigt. Die Erfolgsrechnung schliesst mit einem verfügbaren Gewinn von Fr. 4645981.- (Vorjahr: 4597132.-) ab. In diesem Betrag ist der Gewinnvortrag aus dem Jahre 1978 von Fr. 97132.- enthalten. Dem Vorschlag des Verwaltungsrates wurde zugestimmt und beschlossen, für 1979 eine unveränderte Dividende von Fr. 250.- je Aktie auszuschütten. Fr. 4000000.- wurden der Spezialreserve zugeführt und der Rest von Fr. 145981.- als Gewinnvortrag auf neue Rechnung übernommen.

Das Oftringer Stammhaus weist einen Jahresumsatz von 365 Mio. Franken aus. Das sind 13,3% mehr als im Vorjahr. Zu diesem Umsatzplus im Schweizergeschäft haben die erdölabhängigen Produktgruppen, die die grössten wertmässigen Zuwachsraten aufweisen, wesentlich beigetragen. Insgesamt gesehen ist aber auch eine mengenmässige Steigerung zu verzeichnen, was durch eine generelle Belebung des Geschäftes im Berichtsjahr begründet wird. Die in- und ausländischen Tochtergesellschaften haben ihre Verkäufe ebenfalls erfreulich steigern können; der konsolidierte Konzernumsatz erhöhte sich um 145 Mio. Franken, bzw. 20,2% auf 862 Mio. Franken. Den grössten Zuwachs hatten – bedingt durch den Ausbau der Aktivitäten – Frankreich, Grossbritannien und Norwegen.

Der weitere Ausbau des Konzerns schreitet planmässig voran. Die erste Stufe des neuen Füllstoffwerkes in Proctor/Vermont USA konnte 1979, wie vorgesehen, in Betrieb genommen werden. Der Personalbestand hat sich in der Berichtsperiode von 2613 auf 2853 erhöht.

### Die chemische Industrie an der Schwelle der 80er Jahre

Unter Öldiktat und Kernenergiewiderstand eine Voraussage zu wagen, ist fast vermes-

sen. Dennoch reizt der Versuch, an der Schwelle der 80er Jahre die mögliche Entwicklung der deutschen chemischen Industrie anhand der vorliegenden Kriterien für das nächste Dezenium zu erahnen. Wenn auch im Gegensatz zu den Chemie-Wirtschaftsführern, die, angesichts der gefährdeten Rohstoffbasis, durch die derzeitige internationale Lage und der innenpolitischen Auseinandersetzung um die (Kern) Energieversorgung jede verbindliche Prognose – verständlicherweise – ablehnen. Sicher ist nur: die Abschlüsse der chemischen Industrie werden 1979 glänzend sein und ein einigermaßen gutes Polster abgeben.

Für einen gedeihlichen Fortbestand der Chemie sind die überschaubaren Probleme schnell aufgezählt: Im Wachstumsbereich: Umsatz- und Mengenentwicklung, Investitionssicherung, Kostenfaktoren; im Versorgungsbereich: Rohstoff- und Energie-sicherstellung. Und nicht zuletzt: die Exportchancen auf dem Weltmarkt. Sie – unter höchstem Einsatz – wahrzunehmen, ist bei einer Exportquote von über 41% existenznotwendig. Unter normal bleibenden Gegebenheiten sollte die künftige Umsatz- und Mengenentwicklung wenig Beeinträchtigung erfahren. Mit der wachsenden Population, aber auch dem technischen Fortschritt, werden Chemieprodukte jeder Provenienz zunehmend gebraucht werden. Der Mengenzuwachs hätte dann in variabler Grösse weitersteigende Tendenz. Das resultierende Umsatzplus kann im Jahresdurchschnitt mit etwa 4% angenommen werden. Ausgehend vom Stand zu Anfang 1980 = 100 Mrd. DM käme es bis 1990 zu einem Wachstum auf mindestens 150 Mrd. DM. Logisch die allerdings heikle Frage: Wie sehen die Ertragsaussichten aus? Die aus dem zweifellos zu erwartenden Mengen- und Umsatzplus sich ergebende Ertragsausweitung lässt sich nämlich keineswegs voraussagen. Die vergangenen 20 Jahre zeigten, dass deren Entwicklung von konjunkturellen Zufälligkeiten, vom Binnen- und Weltmarkt sowie von der Kostensituation abhängig ist.

Weitgehend wird die Ertragslage von der Investitionshöhe bestimmt werden. Der heutige Bestand dieses Bedarfs liegt zwischen 5 und 6 Mrd. DM jährlich. Da die chemische Industrie von Innovation, Forschungserfolg, Sachanlagenvermehrung und Produktionsausdehnung einer gängigen Herstellungspalette lebt, scheint es nicht verwegen, eine bescheidene Investitionszunahme von mindestens 5% pro Jahr – 1990 etwa 10 bis 11 Mrd. DM – anzunehmen. Hier ist also eine vorsichtige wirtschaftliche Vorausschau möglich.

Anders steht es mit der Prophezeiung auf der Kostenseite, wo mit vier getrennten Faktoren zu kalkulieren ist. 1. Lohn- und Gehaltsforderungen einschliesslich der gewaltigen Soziallast; 2. steigende Ausgaben für den Umweltschutz; 3. Rohstoffbeschaffung; 4. Energieversorgung. Bleibt es bei der galoppierenden, bei 6% angelangten Teuerungsrate, muss mit einer 7-8%igen Lohnsteigerungsquote gerechnet werden. Wie das bei einer in 1979 nur 4% betragenden, für 1980 von den Wirtschaftsinstituten geweisagten 2,5%igen Erhöhung der Produktion in der Bundesrepublik zu bewerkstelligen wäre, ist vorerst unbekannt. Selbst die «Fünf Weisen» und diese Wirtschaftsinstitute wagen heute nicht, über ein Jahr hinaus wahrzusagen, und das stets höhere Wachstumsorakel der Bundesregierung hat sich sowieso nie erfüllt.

Die Versorgung der chemischen Industrie sowohl mit Rohstoffen als auch mit Energie stellt sich als Hauptproblem. Es überschattet jede noch so vorsichtige Zukunftsvorstellung. Auch weil beide Faktoren in diesem Industriezweig so eng wie in keinem anderen miteinander verflochten sind. Die Chemie lebt, abgesehen von Spezialrohstoffen (wie z.B. Phosphat), von fossilen Rohstoffen: Öl und Kohle. Weit vorausschauend ist sie deshalb schon lange dagegen, das unmässig teuer gewordene Öl und auch die Kohle zur Energiegewinnung sinnlos zu verfeuern; die vorhandenen Weltreserven sollten besser kommenden Generationen für die Chemieproduktion erhalten bleiben. Deutschlands momentaner Ölverbrauch liegt bei etwa 140 Mio. Tonnen,

davon benötigt die Chemie in Form von Rohbenzin (Naphtha) und schwerem Heizöl etwa 15% = ca. 21 Mio. Tonnen. Das mehr politische und weltanschauliche als von Wissen geprägte Gehabe der Kernenergiegegner, Umweltschützer und – nomen est omen – «Grünen» verrät nachgewiesenermassen blankes Lamentum, ohne den Blick für die harten Konsequenzen in der Zukunft; man will, reichlich irreführt, an den herkömmlichen fossilen Energieträgern, Öl und Kohle, festhalten. Dabei wird, unter günstigster Berechnung, der Ölvorrat in 30 bis 50 Jahren weltweit erschöpft sein. Bundes-Wirtschaftsminister Lamsdorf erklärte Ende Oktober, dass die deutschen Vorkommen inklusive Nordsee etwa noch 13 Jahre ihren kostbaren Stoff spenden werden. Freilich tragen sie nur mit

7% zum jährlichen deutschen Verbrauch bei. Die Kohleförderung betrug in der Bundesrepublik 1977 85 Mio. Tonnen Steinkohle und 123 Mio. Tonnen Braunkohle. Wenn eine allgemeine Umstellung der Energieversorgung auf Kohle erfolgte, würde der Bedarf auf mindestens 300 Mio. Tonnen ansteigen. Dies bedeutet Raubbau. Ausserdem wäre es technisch, finanziell und personell undurchführbar, auch weil der zur Energieversorgung notwendige Strom aus Kohle eine Unzahl neuer Kohlekraftwerke erforderlich machte mit Folgeproblemen: Standort, Umweltschutz, Kosten. Die chemische Industrie ist neben der stahlerzeugenden der grösste Stromverbraucher. Sie sieht, weit über die 80er und 90er Jahre hinaus, die einzige Möglichkeit zur Sicherung von Rohstoffen und Energie im be-

schleunigten Aufbau der Kernenergie. Dieser einzige Ausweg ist ohne Alternative. Der amtierende Bundeskanzler weiss das auch. Zwischen ihm und dem Mitte-Links-Flügel der Regierungskoalition ist die Diskrepanz gross, wenn auch jüngst durch Parteiräson mühsam überbrückt. Einsicht allerdings wäre ein besseres Fundament.

Wie aber die Energiesicherung der Zukunft vor sich gehen soll, weiss noch niemand. Die Bauzeiten, mit Planung und Genehmigung, liegen sowohl für Kernkraftwerke als auch für die im Gespräch befindlichen Kohlekraftwerke zwischen sechs und zehn Jahren. Ob also mit einer Erleichterung gerechnet werden kann, ist ganz und gar nicht vorauszusagen.

A. Dées de Sterio

**Hochst-Bericht über das Jahr 1979**

Das Jahr 1979 ist für Hoechst erfolgreich verlaufen. Es war durch eine gute Konjunkturbelebung gekennzeichnet, die auch am Jahresende noch anhält. Die erhöhte Nachfrage nach unseren Erzeugnissen führte zu einem gestiegenen Mengenabsatz, aus dem sich in Verbindung mit notwendigen Preiserhöhungen als Folge drastischer Verteuerungen bei Rohstoff- und Energiebezügen eine beachtliche Umsatzausweitung ergab. Dabei war der Geschäftsverlauf in den Arbeitsgebieten und in einzelnen Ländern durchaus unterschiedlich. Besonders lebhaft war das Geschäft im westeuropäischen Raum und in Nordamerika. Aber auch in Afrika wurden überdurchschnittliche Zuwachsraten beim Umsatz erzielt.

Nach den bisher vorliegenden Zahlen stieg der Weltumsatz um 11,1% auf 26,872 Milliarden DM. Über diesem Prozentsatz lagen insbesondere die Umsatzsteigerungen der Geschäftsbereiche Organische Chemikalien, Kunststoffe und Wachse, Folien, Kunstharze sowie Tenside und Hilfsmittel. Hohe Zuwachsraten erzielten auch unsere fünfzigprozentigen inländischen Partnergesellschaften. Lediglich im Anlagenbau ging, nach einem sehr guten Vorjahr, der Umsatz zurück. Die starken Umsatzschwankungen in diesem Bereich sind auf die Art des Geschäfts und seine besonderen Abrechnungsmodalitäten zurückzuführen.

Der Umsatz der Hoechst AG erreichte rund 10,7 Milliarden DM. Gegenüber 1978 ist dies eine Zunahme um 14%. Auf höhere Preise entfallen hiervon 5,4%. Der mengenmässige Absatz ist um 8,6% gestiegen. Die Auslastung der Produktionsanlagen betrug im Jahresdurchschnitt 1979 82% gegenüber 77% im Jahre 1978.

Das endgültige Ergebnis für Hoechst Welt steht zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht fest. Die Hoechst AG weist einen Gewinn vor Steuern von 907 Millionen DM aus, gegenüber 711 Millionen DM im Vorjahr.

Diese Verbesserung ergibt sich in erster Linie aus dem gestiegenen Mengenabsatz

und der damit verbundenen erhöhten Auslastung unserer Produktionskapazitäten. Die Mehraufwendungen auf der Beschaffungsseite konnten nicht ganz durch Preiserhöhungen aufgefangen werden. Die Beteiligungserträge sind gegenüber dem Vorjahr angestiegen. Auch die unvermindert fortgesetzten Rationalisierungsmassnahmen wirkten sich ergebnisverbessernd aus. Insbesondere gelang es, im Faserbereich Verluste abzubauen. Vorstand und Aufsichtsrat sind zuversichtlich, dass der Hauptversammlung eine angemessene Zuführung zu den Rücklagen

und eine Erhöhung der Dividende von 6,- DM auf 7,- DM pro Aktie vorgeschlagen werden kann.

Die Zahl der Arbeiter und Angestellten ist im abgelaufenen Jahr geringfügig zurückgegangen; Ausbildungsplätze wurden im gleichen Umfang wie im Jahre 1978 zur Verfügung gestellt.

Der Umsatz in den ersten beiden Monaten des Jahres 1980 war unverändert gut. Trotz der zum gegenwärtigen Zeitpunkt bestehenden Unsicherheiten sehen wir der weiteren Entwicklung zunächst mit Optimismus entgegen.

**1. Hoechst Welt**

Umsatz (Mio DM)	1979	1978	Veränderung gegenüber Vorjahr absolut in %	
Gesamt	26.872	24.191	+ 2.681	+ 11,1
Inland	8.860	7.915	+ 945	+ 11,9
Ausland	18.012	16.276	+ 1.736	+ 10,7
<i>Ergebnis</i>				
Zahlen liegen noch nicht vor				

**2. Hoechst AG**

1. Umsatz (Mio DM)				
Gesamt	10.704	9.390	+ 1.314	+ 14,0
Inland	5.182	4.596	+ 586	+ 12,8
Ausland	5.522	4.794	+ 728	+ 15,2
Exportanteil	51,6%	51,1%		
2. Gewinn vor Steuern (Mio DM)				
	907	711	+ 196	+ 27,6
in % vom Umsatz	8,5%	7,6%		
3. Belegschaft				
Personalaufwand (Mio DM) (ohne Pensionsfonds)	2.966	2.788	+ 178	+ 6,4
Personalbestand (jeweils am Jahresende)	61.535	62.101	- 566	- 0,9
Investitionen (Mio DM)				
Sachanlagen	488	541	- 53	- 9,8
Beteiligungen	243	130	+ 113	+ 86,9
Abschreibungen auf Sachanlagen (Mio DM)	669	647	+ 22	+ 3,4

## Umsatz und Produktion der schweizerischen chemischen Industrie im Jahre 1979

*Umsatz 1979: + 2,7%, leichte Zunahme gegenüber dem Vorjahr*

Zürich (IC). – Der Umsatzindex der chemischen Industrie der Schweiz hat 1979 einen durchschnittlichen Indexstand von 119,6 Punkten erreicht (Basis: Durchschnitt 1975 = 100), was einer Zunahme um 2,7% gegenüber dem Vorjahreswert entspricht. 1978 hatte die Steigerung nur noch 1,5% betragen.

Aus dem von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) vierteljährlich errechneten Indexwerten lässt sich die Verbesserungstendenz ebenfalls ersehen. Obwohl der Umsatzwert im 1. Quartal 1979 mit 127,0 Indexpunkten den höchsten Quartalswert aufwies, fiel er gegenüber dem Vorjahreswert um – 1,7%. Dies ergab sich aus der Tatsache, dass 1978 im 1. Quartal mit 129,2 Indexpunkten der höchste Wert seit 1974 ausgewiesen wurde. Im zweiten, dritten und vierten Quartal 1979 stiegen die Umsatzziffern gegenüber den Vorjahreswerten regelmässig um 4,4%, 3,8% bzw. 4,8% an.

Insgesamt darf die Umsatzentwicklung 1979 als befriedigend bezeichnet werden, was jedoch keine direkten Schlüsse auf die

*Produktion 1979: + 4%, ähnliche Zuwachsrate wie 1978*

Zürich (IC). – Der von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) berechnete Produktionsindex erreichte 1979 einen durchschnittlichen Stand von 224,6 Indexpunkten (Basis: 1965 = 100), was einer Zunahme um 4,0% gegenüber dem Vorjahr entspricht. Damit hat die Zuwachsrate des Produktionsindex 1979 eine ähnliche Grösse wie 1978 (+ 3,9%) erreicht.

Vergleicht man die Produktionsleistung der Schweizer Chemie mit den Vorjahresquartalen, so ergab sich eine leichte Zunahme um + 2,5% im ersten Quartal; es folgte ein Rückgang um erhebliche – 4,4% im zweiten Quartal. Im dritten und vierten Quartal erhöhte sich die Produktionsleistung gegen-

über den Vorjahresquartalen wieder um + 11,3% bzw. 8,0%. Im vierten Quartal 1979 erreichte der Produktionsindex der Schweizer Chemie einen Stand von 227,0 Indexpunkten (Vorjahr: 210,1 Indexpunkte). Verglichen mit dem vierten Quartal 1978 hat die Produktion von Anorganika/Organika, Farbstoffen, Technischen Applikationsmitteln, Pharmazeutika sowie Riech- und Aromastoffen stark zugenommen. Eine erhebliche Steigerung der Produktion weisen auch die Schädlingsbekämpfungsmittel, die Lacke und Farben sowie die Seifen- und Waschmittel auf. Einzig die Kunststoffe sowie die Sprengstoffe mussten erhebliche Produktionseinbussen hinnehmen.

über den Vorjahresquartalen wieder um + 11,3% bzw. 8,0%.

Im vierten Quartal 1979 erreichte der Produktionsindex der Schweizer Chemie einen Stand von 227,0 Indexpunkten (Vorjahr: 210,1 Indexpunkte). Verglichen mit dem vierten Quartal 1978 hat die Produktion von Anorganika/Organika, Farbstoffen, Technischen Applikationsmitteln, Pharmazeutika sowie Riech- und Aromastoffen stark zugenommen. Eine erhebliche Steigerung der Produktion weisen auch die Schädlingsbekämpfungsmittel, die Lacke und Farben sowie die Seifen- und Waschmittel auf. Einzig die Kunststoffe sowie die Sprengstoffe mussten erhebliche Produktionseinbussen hinnehmen.

*Tabelle 1: 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. Quartal	120,8			217,9	+ 15,6	+ 6,9
	2. Quartal	122,0		+ 1,0	213,4	+ 13,3	– 2,1
	3. Quartal	110,9		– 9,1	201,8	+ 8,0	– 5,4
	4. Quartal	98,5		– 11,1	186,3	– 8,7	– 7,7
1974	Total	113,0			204,9		+ 6,7
1975	1. Quartal	110,8	– 8,3	+ 12,5	176,5	– 19,0	– 5,3
	2. Quartal	101,0	– 17,2	– 8,9	171,8	– 19,5	– 2,7
	3. Quartal	88,3	– 20,3	– 12,6	162,5	– 19,5	– 5,4
	4. Quartal	99,9	+ 1,4	+ 13,1	183,4	– 1,6	+ 12,6
1975	Total	100,0			173,6		– 15,3
1976	1. Quartal	116,5	+ 5,1	+ 16,6	205,4	+ 16,4	+ 12,0
	2. Quartal	114,8	+ 13,7	– 1,4	206,2	+ 20,0	+ 0,4
	3. Quartal	104,8	+ 18,6	– 8,8	210,8	+ 29,7	+ 2,2
	4. Quartal	108,2	+ 8,4	+ 3,3	213,3	+ 16,3	+ 1,2
1976	Total	111,1			208,9		+ 20,3
1977	1. Quartal	125,8	+ 8,0	+ 16,2	197,4	– 3,9	– 7,5
	2. Quartal	122,2	+ 6,4	– 2,8	215,8	+ 4,6	+ 9,3
	3. Quartal	108,5	+ 3,5	– 11,2	210,7	± 0,0	– 2,3
	4. Quartal	102,8	– 5,0	– 5,2	207,4	– 2,8	– 1,6
1977	Total	114,8			207,8		– 0,5
1978	1. Quartal	129,2	+ 2,7	+ 25,6	219,3	+ 11,1	+ 5,8
	2. Quartal	119,5	– 2,2	– 7,5	231,6	+ 7,3	+ 5,6
	3. Quartal	109,9	+ 1,3	– 8,1	202,4	– 4,0	– 12,6
	4. Quartal	107,5	+ 4,5	– 2,1	210,1	+ 1,3	+ 3,8
1978	Total	116,5			215,9		+ 3,9
1979	1. Quartal	127,0	– 1,7	+ 18,2	224,7	+ 2,5	+ 7,0
	2. Quartal	124,8	+ 4,4	– 1,8	221,3	– 4,4	– 1,5
	3. Quartal	114,1	+ 3,8	– 8,6	225,3	+ 11,3	+ 1,8
	4. Quartal	112,6	+ 4,8	– 1,3	227,0	+ 8,0	+ 0,8
1979	Total	119,6			224,6		+ 4,0

# Forschung, Wissenschaft

## Spectroscopic Studies of Open-Shell Organic Cations in the Gas Phase\*

John P. Maier

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel, Switzerland

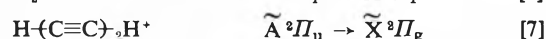
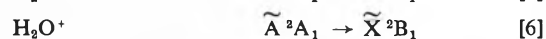
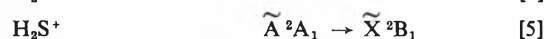
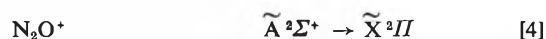
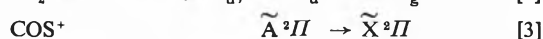
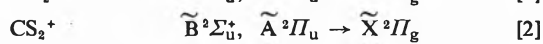
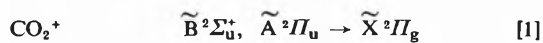
### Abstract

The spectroscopic investigations of the radiative decay of open-shell organic cations in the gas phase are reviewed. The studies carried out were focused on the detection of emission spectra, which were discovered for around hundred such cations. The emission spectra enabled the vibrational frequencies of several of the totally symmetric fundamentals of these cations in their ground states to be inferred and the lifetimes in the excited electronic state to be directly measured. Detailed studies of the relaxation channels and of the rate constants were based on the determined lifetimes, as well as on ancillary data forthcoming from other techniques, such as when fragmentation pathways are also accessible. The knowledge thus acquired on the relaxation behaviour of electronically excited open-shell cations under isolated conditions is discussed.

### Introduction

In this article the spectroscopic studies of open-shell organic cations in the gaseous phase which have been carried out in Basel in the past five years will be reviewed. These investigations have been centered on the detection of the radiative decay of the electronically excited cations. In many cases where emission spectra could be obtained, the vibrational frequencies of several of the totally symmetric modes for the respective cations in their ground states could be determined and their lifetimes in the lowest vibrational levels of the excited electronic state could be directly measured. As a consequence of these results, information forthcoming from other techniques probing the cationic decay e.g. via fragment ions, has been used to provide a more detailed insight into the fate of electronically excited open-shell cations under isolated conditions.

The search for the emission spectra of organic cations was commenced in 1974. At that time, the emission spectra of the following six triatomic cations, as well as of diacetylene cation, (and of their isotopes) were known.



The given references are of some of the high resolution studies and for further references two reviews on this topic should be consulted [8, 9].

The energy location of the doublet states of cations, which can be sufficiently populated in a dipole allowed process, became quite generally available only with the advent of photoelectron spectroscopy [10]. In fact, the identification of the band systems attributed to  $\text{H}_2\text{O}^+$  and  $\text{H}_2\text{S}^+$  were aided by the photoelectron spectroscopic measurements. From the photoelectron spectrum one could predict where the  $\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}}$  electronic transition of the open-shell cation of interest would be expected and from the shape and structure of the photoelectron bands, whether it was likely that the radiative decay could be detected. Thus, in 1971, *Turner* and coworkers observed a "broad" fluorescence band when hexafluorobenzene gas was irradiated with the He(I $\alpha$ ), 21.22 eV, photon resonance line [11]. The wavelength region of this band (max  $\approx$  475 nm) corresponded to the energy gap between the first two bands in the photoelectron spectrum of hexafluorobenzene and was thus attributed to the  $\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}}$  transition of this cation.

The approach which we adopted in Basel was to systematically search for the emission spectra of polyatomic cations using low energy (20–40 eV) electron impact excitation and by utilising the data on the cationic states obtained by photoelectron spectroscopy. Information on the fragmentation processes was sometimes available from a variety of techniques ranging from fragment ion appearance potentials measurements [12] to studies of state selected cations using photoelectron-photoion coincidence [13] and photodissociation [14] spectroscopies.

The crossed electron beam-sample apparatus which was constructed is shown schematically in fig. 1 [15]. An electron beam was chosen for the excitation for intensity reasons compared to photon sources, and the low electron energy in order to profit from the favour-

\* Lecture given at the fall meeting of the Swiss Chemical Society, October 19./20., 1979 in Bern; in response to the Werner-Preis received previously by the author (CHIMIA 33, [1979] 175).

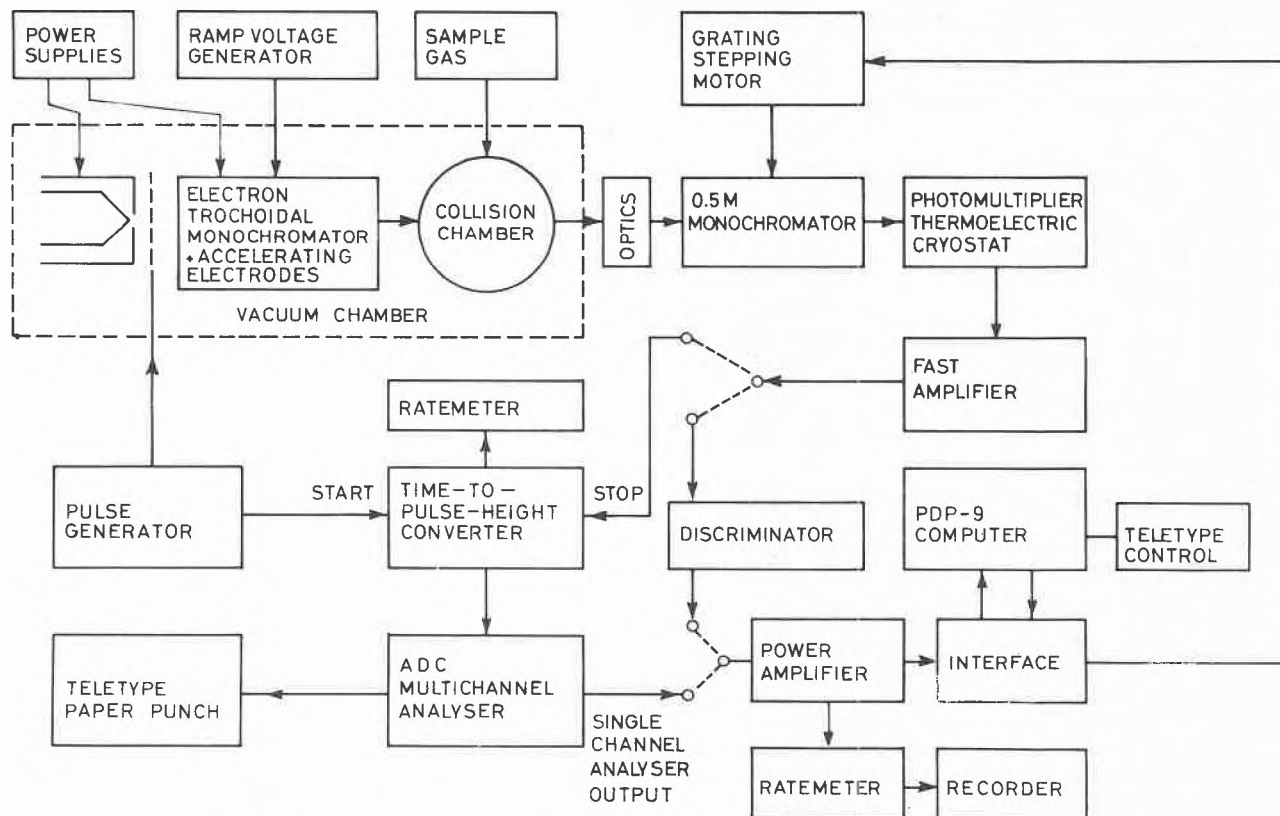


Fig. 1: Block diagram of the apparatus used for the investigations of radiative decay of cations in the gaseous phase.

able ionisation cross-section at energies  $\approx 10\text{--}20$  eV above the threshold and to minimize the fragment ion emissions. The latter are present concurrently as a result of the non-specificity of the electron impact processes.

Furthermore, it was desirable to record the excitation functions of selected emission bands to obtain the thresholds. These can be used in the identification; for example in the case of cations, by comparison with the ionisation energy required to form the cation in the excited state measured by photoelectron spectroscopy. Thus, in one of the modes of operation (cf. fig. 1), the incident electron energy is scanned. The other mode is a pulsed one, which is achieved by gating the electron beam, typically at frequencies up to 500 kHz, to produce electron pulses 20–70 ns wide and with a time resolution of  $\approx 6$  ns. This enabled us to measure lifetimes of selected vibrational levels in the excited electronic state of the cation (following the assignment of the emission bands) and also to record emission spectra in a chosen time interval following the excitation (“time-resolved spectra”).

### 1. Emission spectra

As a result of such investigations [16], the emission spectra of around hundred polyatomic open-shell cations have been discovered, recorded and in many cases vibrationally analysed. In table 1 are collected most of

these cations, their detected emission band systems, and the references to the reported studies.

In fig. 2 are shown two emission spectra of “small” cations i. e. of dicyanoacetylene and of dicyanodiacetylene. These spectra have been recorded in the indicated time intervals with the apparatus of fig. 1 operating in the pulsed mode. In these time resolved spectra the emission bands of the cyanogen radical ( $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ ) are suppressed, as otherwise they tend to obscure the emission bands of the parent cations. Both of these spectra may be of astrophysical interest in view of the detection of monocyanopolyacetylenes,  $H-(C\equiv C)_nCN$ ,  $n = 1\text{--}4$ , in the interstellar medium via their microwave transitions [39]. On the other hand, for the corresponding dicyano derivatives lacking the necessary microwave transitions, these optical transitions (cf. fig. 2) may be used as the probe. In addition, the  $\tilde{A}^2\Pi \rightarrow \tilde{X}^2\Pi$  emission system of cyanodiacetylene cation has also been recently detected [26]. The primary information extracted from the emission spectra, recorded with optical resolutions (fwhm) 0.1 to 0.5 nm, are vibrational frequencies for the cationic ground states. By and large, the bands which are strongly excited in the spectra have been assigned to transitions from the zeroth vibrational level of the  $\tilde{A}$  state to vibrational levels of the  $\tilde{X}$  state which correspond to the excitation of the totally symmetric fundamentals, their overtones and combinations. Apart

Table 1: Polyatomic cations for which emission spectra have been detected and their measured lifetimes ( $\tau$ ) in the excited electronic state (zeroth vibrational level). The assumed symmetry is given.

Cation	Transition	$\tau$ (ns)	References	
Cl-C $\equiv$ N <sup>+</sup>	$C_{\infty v}$ } $\tilde{B} \ ^2\Pi \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi$ $\tilde{A} \ ^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi$	205 $\pm$ 20	[17]	
Br-C $\equiv$ N <sup>+</sup>		$\geq$ 4400	[17]	
I-C $\equiv$ N <sup>+</sup>		270 $\pm$ 30 $\geq$ 3000	[17]	
Cl-C $\equiv$ C-H <sup>+</sup>	$C_{\infty v}$ } $\tilde{A} \ ^2\Pi \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi$	300 $\pm$ 30	[17]	
Br-C $\equiv$ C-H <sup>+</sup>		$\geq$ 1200	[18]	
I-C $\equiv$ C-H <sup>+</sup>		17 $\pm$ 3 <sup>a</sup>	[18]	
Cl-C $\equiv$ C-Cl <sup>+</sup>	$D_{\infty h}$ } $\tilde{A} \ ^2\Pi_g \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi_u$	12 $\pm$ 3 <sup>a</sup>	[18]	
Br-C $\equiv$ C-Br <sup>+</sup>		15 $\pm$ 3 <sup>a</sup>	[18]	
I-C $\equiv$ C-I <sup>+</sup>		13 $\pm$ 2 <sup>a</sup>	[19]	
H-(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	$D_{\infty h}$ } $\tilde{A} \ ^2\Pi_g \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi_u$	28 $\pm$ 3 <sup>a</sup>	[19]	
D-(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> D <sup>+</sup>		51 $\pm$ 5 <sup>a</sup>	[19]	
Cl-(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>		71 $\pm$ 3	[20]	
Br-(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	$C_{\infty v}$ } $\tilde{A} \ ^2\Pi \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi$	78 $\pm$ 4	[20]	
F-(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> F <sup>+</sup>		41 $\pm$ 2	[21]	
Cl-(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>		27 $\pm$ 3	[21]	
Br-(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> Br <sup>+</sup>	$D_{\infty h}$ } $\tilde{A} \ ^2\Pi_u \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi_g$	28 $\pm$ 3	[22]	
I-(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> I <sup>+</sup>		21 $\pm$ 3 <sup>a</sup>	[23]	
N $\equiv$ C-C $\equiv$ C-C $\equiv$ N <sup>+</sup>		$\leq$ 6	[23]	
<i>cis</i> -1,2-difluoroethylene <sup>+</sup>	$D_{\infty h}$ } $\tilde{A} \ ^2\Sigma_g^+ \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi_u$	13 $\pm$ 2	[24]	
H-(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> -C $\equiv$ N <sup>+</sup>	$C_{2v}$ } $\tilde{A} \ ^2A_1 \rightarrow \tilde{X} \ ^2B_1$	320 $\pm$ 30	[25]	
CH <sub>3</sub> -C $\equiv$ C-Cl <sup>+</sup>	$C_{3v}$ } $\tilde{A} \ ^2E \rightarrow \tilde{X} \ ^2E$	15 $\pm$ 2	[26]	
CH <sub>3</sub> -C $\equiv$ C-Br <sup>+</sup>		19 $\pm$ 3 <sup>a</sup>	[21]	
H-(C $\equiv$ C) <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	$D_{\infty h}$ } $\tilde{A} \ ^2\Pi_g \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi_u$	13 $\pm$ 3 <sup>a</sup>	[21]	
N $\equiv$ C-(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> C $\equiv$ N <sup>+</sup>		$\tilde{A} \ ^2\Pi_u \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi_g$	17 $\pm$ 2	[20]
CH <sub>3</sub> -(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	$D_{\infty h}$ } $\tilde{A} \ ^2\Pi_u \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi_g$	$\leq$ 6	[27]	
CH <sub>3</sub> -(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> D <sup>+</sup>		48 $\pm$ 3	[28]	
CD <sub>3</sub> -(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>		46 $\pm$ 3	[28]	
CD <sub>3</sub> -(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> D <sup>+</sup>		51 $\pm$ 3	[28]	
CH <sub>3</sub> -(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>		$\tilde{A} \ ^2E \rightarrow \tilde{X} \ ^2E$	53 $\pm$ 3	[28]
CH <sub>3</sub> -(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> Br <sup>+</sup>		22 $\pm$ 2	[21]	
CF <sub>3</sub> -(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> F <sup>+</sup>		10 $\pm$ 2	[21]	
H-(C $\equiv$ C) <sub>4</sub> H <sup>+</sup>		30 $\pm$ 3	[22]	
CH <sub>3</sub> -(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> C $\equiv$ N <sup>+</sup>		$D_{\infty h}$ } $\tilde{A} \ ^2\Pi_u \rightarrow \tilde{X} \ ^2\Pi_g$	$\leq$ 6	[20]
CH <sub>3</sub> -(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		$C_{3v}$ } $\tilde{A} \ ^2E \rightarrow \tilde{X} \ ^2E$	8 $\pm$ 2	[26]
CH <sub>3</sub> -(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> CD <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$D_{3d}$ } $\tilde{A} \ ^2E_u \rightarrow \tilde{X} \ ^2E_g$	24 $\pm$ 2	[29]	
CD <sub>3</sub> -(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> CD <sub>3</sub> <sup>+</sup>		28 $\pm$ 3	[28]	
CF <sub>3</sub> -(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>		32 $\pm$ 3	[28]	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(C $\equiv$ C) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>		46 $\pm$ 2	[22]	
B-trifluoroborazine <sup>+</sup>	$C_s$ } $\tilde{A} \ ^2A'' \rightarrow \tilde{X} \ ^2A''$	$\leq$ 6	[29]	
1,3-difluorobenzene <sup>+</sup>	$D_{3h}$ } $\tilde{A} \ ^2A_2'' \rightarrow \tilde{X} \ ^2E''$	$\leq$ 6	[30]	
1,3,5-trifluorobenzene <sup>+</sup>		$\leq$ 6	[31]	
1,2,4-trifluorobenzene <sup>+</sup>		58 $\pm$ 2	[31]	
1,2,3,4-tetrafluorobenzene <sup>+</sup>		10 $\pm$ 2	[31]	
1,2,3,5-tetrafluorobenzene <sup>+</sup>		$\tilde{B}(\pi^{-1}) \rightarrow \tilde{A}(\pi^{-1}), \tilde{X}(\pi^{-1})$	50 $\pm$ 2	[31]
1,2,4,5-tetrafluorobenzene <sup>+</sup>		50 $\pm$ 2	[31]	
Pentafluorobenzene <sup>+</sup>		30 $\pm$ 2	[31]	
Hexafluorobenzene <sup>+</sup>		47 $\pm$ 2	[31]	
1,3-dichlorobenzene <sup>+</sup>		$\leq$ 6	[32]	
1,4-dichlorobenzene <sup>+</sup>		$\leq$ 6	[32]	
1,3,5-trichlorobenzene <sup>+</sup>	22 $\pm$ 2	[32]		

Cation	Transition	$\tau$ (ns)	References
1-chloro-3,5-difluorobenzene*	$\tilde{B}(\pi^{-1}) \rightarrow \tilde{A}(\pi^{-1}), \tilde{X}(\pi^{-1})$	$\leq 6$	[33]
1-chloro-2,3,6-trifluorobenzene*		$21 \pm 3$	[33]
1-chloro-2,4,5-trifluorobenzene*		$\leq 6$	[33]
1-chloro-2,3,4,5-tetrafluorobenzene*		$27 \pm 2$	[33]
1-chloro-2,3,5,6-tetrafluorobenzene*		$52 \pm 2$	[33]
1-chloro-pentafluorobenzene*		$43 \pm 3$	[33]
1,3-dichloro-2-fluorobenzene*		$14 \pm 3$	[33]
1,3-dichloro-4-fluorobenzene*		$8 \pm 2$	[33]
1,3-dichloro-5-fluorobenzene*		$8 \pm 2$	[33]
1,3-dichloro-2,4-difluorobenzene*		$29 \pm 3$	[33]
1,3-dichloro-2,5-difluorobenzene*		$38 \pm 2$	[33]
1,3-dichloro-2,4,6-trifluorobenzene*		$38 \pm 3$	[33]
1,4-dichloro-2-fluorobenzene*		$\leq 6$	[33]
1,4-dichloro-2,5-difluorobenzene*		$\leq 6$	[33]
1,3,5-trichloro-2-fluorobenzene*		$22 \pm 2$	[33]
1,3,5-trichloro-2,4,6-trifluorobenzene*		$34 \pm 2$	[33]
1,2,4,5-tetrachloro-3-fluorobenzene*		-	[33]
1,3-dibromotetrafluorobenzene*		$\leq 6$	[34]
1,4-dibromotetrafluorobenzene*		$\leq 6$	[34]
1,3,5-tribromotrifluorobenzene*		$\leq 6$	[34]
2,5-difluorophenol*	$\tilde{B}(\pi^{-1}) \rightarrow \tilde{X}(\pi^{-1})$	$13 \pm 3$	[35]
3,5-difluorophenol*		$36 \pm 4$	[35]
2,3,4-trifluorophenol*		$26 \pm 3$	[35]
2,4,5-trifluorophenol*		$\leq 6$	[35]
2,3,5,6-tetrafluorophenol*		$41 \pm 4$	[35]
Pentafluorophenol*		$31 \pm 3$	[35]
<i>t</i> -1,3,5-hexatriene*	$\tilde{A}^2B_g \rightarrow \tilde{X}^2A_u$	$17 \pm 2$	[36]
<i>c</i> -1,3,5-hexatriene*	$\tilde{A}^2A_2 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$	$\leq 6$	[36]
$C_2H_2-(C\equiv C)_2C\equiv N^+$	$\tilde{A}^2A'' \rightarrow \tilde{X}^2A''$	$\leq 6$	[26]
all <i>trans</i> 1,3,5-heptatriene*	$\tilde{A}^2A'' \rightarrow \tilde{X}^2A''$	$9 \pm 2$	[37]
all <i>trans</i> 1,3,5,7-octatetraene*	$\tilde{A}^2A_u \rightarrow \tilde{X}^2B_g$	$\leq 6$	[38]
3,5-octadiyne*	$\tilde{A}^2A'' \rightarrow \tilde{X}^2A''$	$7 \pm 2$	[28]

\* short-component lifetime (see text)

Table 2: Vibrational frequencies ( $cm^{-1}$ ) of the totally stretching fundamentals,  $\Sigma^+(C_{\infty v})$ ,  $\Sigma_g^+(D_{\infty h})$  obtained from the emission spectra ( $\pm 10 cm^{-1}$ ) for the cations of dicyanoacetylene, of dicyanodiacetylene and of cyanodiacetylene and comparison with the ground molecular state values.

	$\tilde{X}^2II_u$ [24]	$X^1\Sigma_g^+$ [41]		$\tilde{X}^2II_g$ [27]	$X^1\Sigma_g^+$ [42]		$\tilde{X}^2II$ [26]	$X^1\Sigma^+$ [43]	
$\nu_1(C\equiv N)$	2210	2290	$\nu_1(C\equiv N)$	2180	2235	$\nu_1(C-H)$		3320	
$\nu_2(C\equiv C)$	1930	2119	$\nu_2(C\equiv C)$	2100	2183	$\nu_2(C\equiv N)$	} 2190	2330	
$\nu_3(C-C)$	570	629	$\nu_3(C-C)$	1360	1288	$\nu_3(C\equiv C)$			2250
			$\nu_4(C-C)$	460	571	$\nu_4(C\equiv C)$	} 2070	2190	
						$\nu_5(C-C)$		1220	1289
						$\nu_6(C-C)$		630	642

from the few frequencies inferred from photoelectron spectra for organic polyatomic cations [10], from which good values are  $\pm 40 cm^{-1}$  in accuracy, and in the case of a few species by photoionisation mass spectroscopy or from Rydberg series [40], the values obtained from the emission spectra have yielded the first sets of frequencies ( $\pm 10 cm^{-1}$ ) of the totally symmetric fundamentals for the cations in their ground states. Of course, these data are limited to those cations whose radiative decay can be detected (table 1). For example, in the case of the two cations of concern in fig. 2, the frequencies of all the totally symmetric fundamentals have been obtained for the  $\tilde{X}$  states,

whereas for cyanodiacetylene cation only four of the seven  $\Sigma^+$  fundamental frequencies are strongly excited in the emission spectrum. In table 2 the inferred vibrational data for these three cations are collected and are compared to the ground molecular state values. As is the situation for these species, in general, it has been found that the cationic frequencies seldom differ by more than 20% from the molecular values for the larger polyatomics.

As the size of the cations increases, so the emission spectra become more congested. This is illustrated by the spectra shown in fig. 3; nevertheless vibrational frequencies are still obtained and for these species not

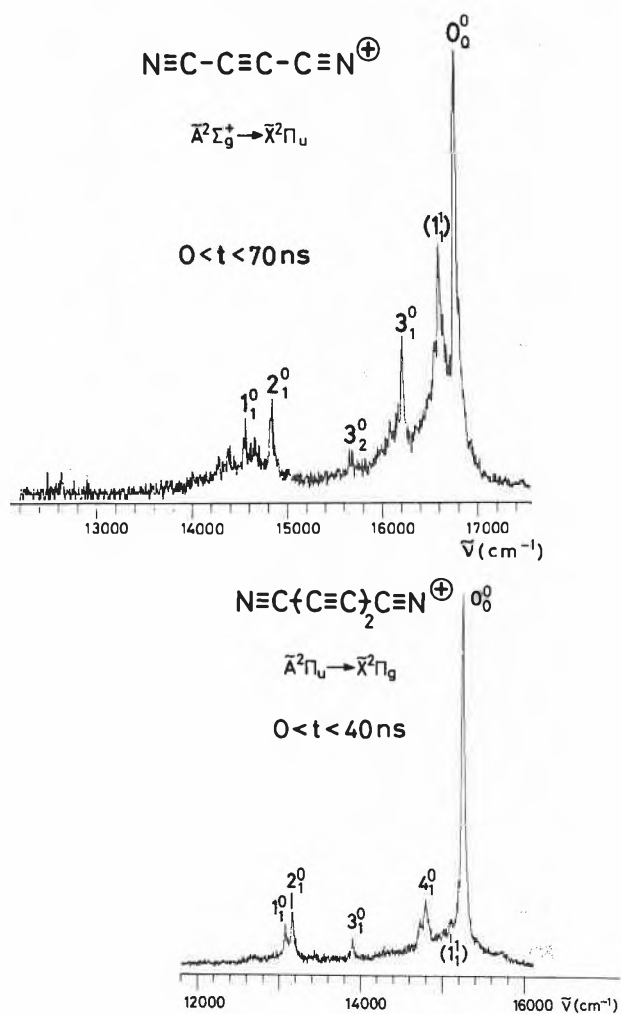


Fig. 2: Time-resolved emission spectra of dicyanoacetylene and dicyanodiacetylene cations recorded with optical resolutions of 0.4 nm and 0.8 nm respectively. The indicated time resolutions were chosen in order to suppress the overlapping  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  bands of the cyanogen radical.

even the molecular values are as yet known. It is worth pointing out that the measurements of the emission spectra and lifetimes of these three cations were managed with sample amounts of merely 20–50 mg as a result of the on-line data acquisition and the sensitivity of the apparatus of fig. 1 [22].

The assignment of the bands in the emission spectra can often be substantiated, as is usual in spectroscopy, by the studies of the isotopic compounds. This is illustrated by the  $\tilde{A}^2E \rightarrow \tilde{X}^2E$  emission band systems of 1,3-pentadiyne cation and of its deuterated derivatives (fig. 4).

In the case of even some of the halosubstituted benzene cations' spectra, two of which are shown in fig. 5 [32], a vibrational analysis has been carried out based on the fact that for such large species the cationic vibrational frequencies will be rather similar to the molecular values. In these recent studies the high resolution spec-

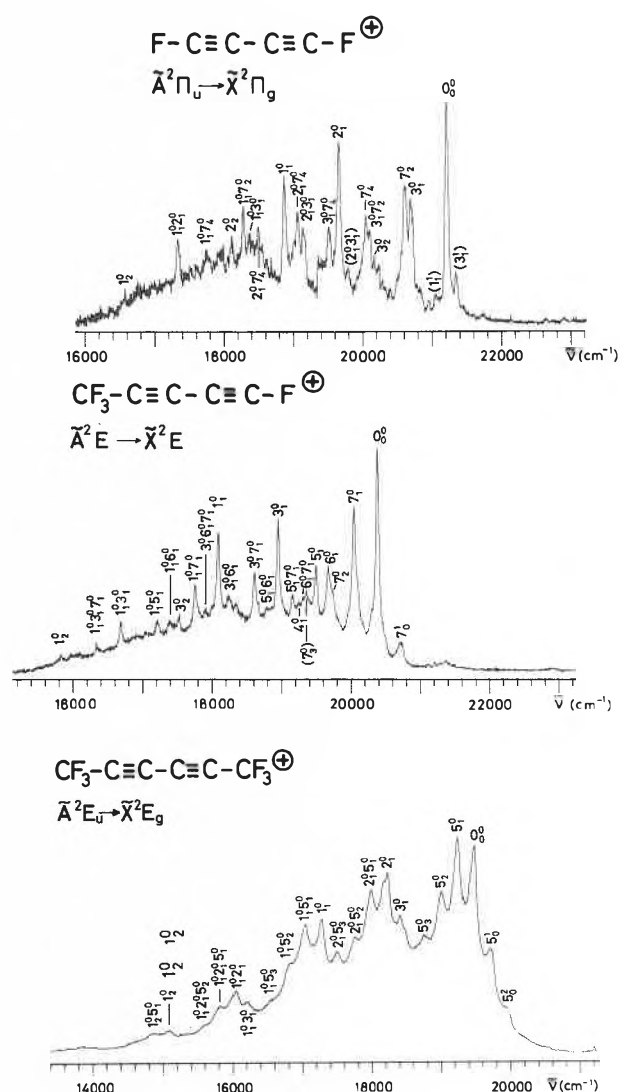


Fig. 3: Emission spectra of the cations of difluorodiacetylene, of perfluoropentadiyne-1,3 and of perfluorohexadiyne-2,4, recorded with optical resolutions of 0.5 nm, 0.5 nm and 0.16 nm respectively.

tra were recorded either using a discharge source [44, 45] or by exciting the cationic transition with a laser [46, 47].

## 2. Lifetimes

Once the radiative decay of an excited electronic state has been detected, the lifetime ( $\tau$ ) of the species in this state can be directly measured. This yields the sum of the rate constants ( $k_T$ ) of all the channels depleting the state of concern, i.e.

$$\frac{1}{\tau} = k_T = k_r + \sum k_{nr}$$

The summation refers to all the accessible non-radiative ( $k_{nr}$ ) decay pathways. The latter are, in the case of the lowest excited electronic state of open-shell polyatomic cations, internal conversion to the cationic ground state, isomerisation and fragmentation. When the ra-

diative decay is not observed, the sensitivity of the apparatus puts a lower limit to the sum of the non-radiative rate constants. This turns out to be,  $\Sigma k_{nr} \geq 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .

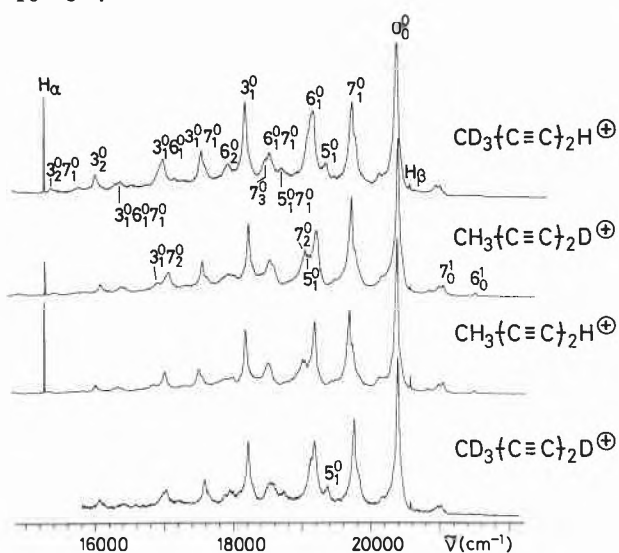


Fig. 4: Emission spectra of the cations of 1,3-pentadiynes;  $\tilde{A}^2E \rightarrow \tilde{X}^2E$  band systems, recorded with optical resolutions of 0.16 nm. The vibrational numbering is that of the seven  $A_1$  fundamentals.

The lifetimes of the cations listed in table 1 in the lowest vibrational levels of the  $\tilde{A}$  (or  $\tilde{B}$ ) electronic states have been measured. This was accomplished by gating the electron beam and by detecting single photons in delayed coincidence for emission bands selected by the monochromator (cf. fig. 1). The lifetimes were then extracted from the accumulated decay curves by a least-squares linear fit to a semi-logarithmic plot of the data. In table 1 the lifetimes measured in this manner of the cations in the zeroth vibrational level of the excited state are collected. The given error limits represent the reproducibility of the measurements rather than the statistical uncertainty of the data. The quality of the decay curves that could usually be obtained is illustrated by the ones shown in fig. 6. These data were obtained in about one hour using an optical band pass of 0.8 nm and sample gas pressures of  $\leq 10^{-4}$  torr. In addition, when bands were observed in the emission spectra which lie to higher energy of the  $0_0^0$  bands, the lifetimes of vibrationally excited levels, to which the emission bands necessarily correspond, have been measured.

As the decay curves can be relatively easily obtained for several decades in amplitude, and can be followed for several microseconds, even weak long-lived components e.g. 1/100 in amplitude of the main-component, can be observed. The measurement of long-lived ions (microsecond time scale) is restricted by the thermal escape of the ions out of the observation zone, and as has been shown recently, by their escape due to

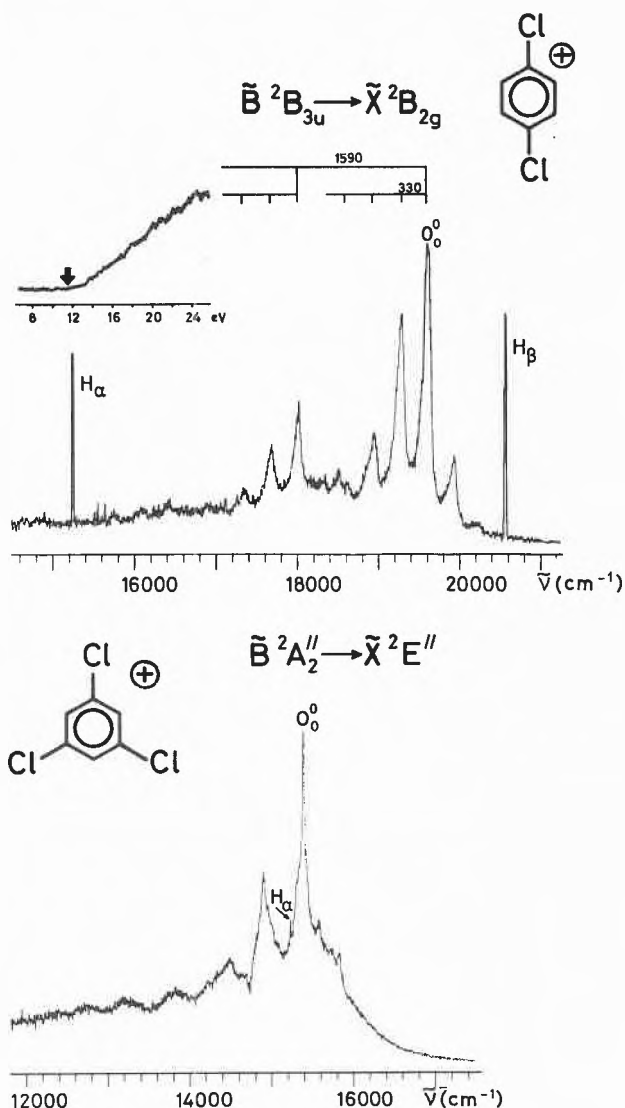


Fig. 5: Emission spectra of 1,4-dichlorobenzene and of 1,3,5-trichlorobenzene cations recorded with optical resolutions of 0.4 nm and 0.16 nm respectively. The excitation function of the  $0_0^0$  band of 1,4-dichlorobenzene cation is included as an inset.

electrostatic repulsion [48]. The consequence of these experimental limitations is that the inferred lifetimes which are  $\geq 1 \mu\text{s}$  are a lower limit. The problems and advantages of lifetime measurements by this technique are discussed in detail in connection with diatomic species in a recent comprehensive review [49].

### 3. Non-exponential decay

In the case of a few of the smallest polyatomic cations studied (table 1), non-exponential decays have been detected. The most striking are those of the mono-haloacetylene cations,  $X-C\equiv C-H^+$ ,  $X = Cl, Br, I$ , in their  $\tilde{A}^2II$  states for which the ratios of the amplitudes of the short and long components were found to be merely one order of magnitude (fig. 7) [18]. On the other hand for the dihaloacetylene cations  $X-C\equiv C-X^+$

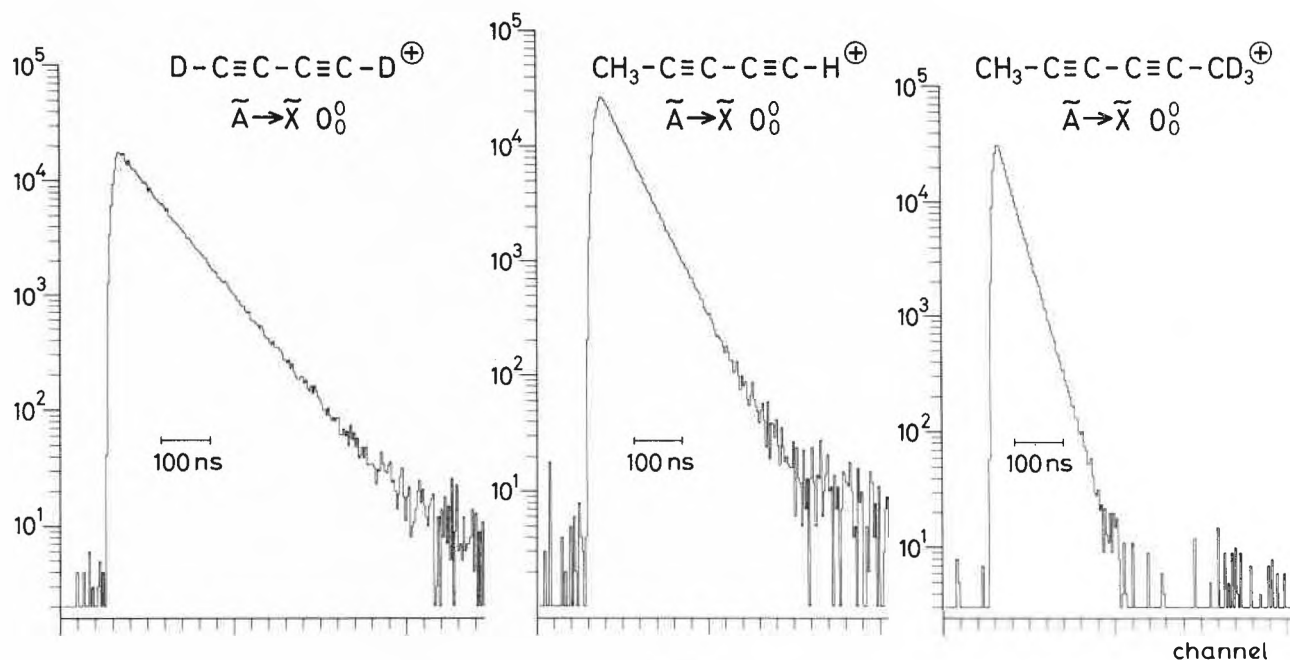


Fig. 6: Decay curves of the indicated cations accumulated for the  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X} 0_0^0$  bands (0.8 nm band pass). The uniform background has been subtracted and the data are plotted on a semi-logarithmic scale.

X = Cl, Br, I, in their  $\tilde{A}^2\Pi_g$  states (fig. 7) [19] as well as for the cations of halo methylacetylenes,  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-X}^+$ , X = Cl, Br, [21] and of dihaloacetylenes,  $\text{X-(C}\equiv\text{C)}_2\text{X}^+$ , X = Cl, Br [23], long-lived components have also been detected, although their amplitudes are two orders of magnitude weaker than the dominant short-lived decays.

In order to demonstrate that the non-exponential curves show the genuine decay of these electronically excited cations, and are not, for example, the result of overlapping emission bands of fragments, two types of measurements were conducted. The first were the recording of time-resolved emission spectra in the time intervals corresponding to the short and long decay components. Such spectra are reproduced in fig. 8. In the spectra of chloroacetylene cation the intensities of the individual vibronic bands are very similar implying that the relative populations of the corresponding levels of the  $\tilde{A}^2\Pi$  state are to within  $\approx 20\%$  the same during the chosen time intervals after their initial formation. The time-resolved spectra of dichloroacetylene cation again show similarities in that the prominent bands on the high energy side are still apparent. However, the low energy part of the long component spectrum becomes more congested. This is also evident, though to a smaller extent, in the chloroacetylene spectrum. This may reflect, for example, a slow redistribution of vibrational energy on the microsecond time scale. The second sort of investigations showed that the long decays are due to an ion. The decay curves, which were accumulated when an electric field

was applied to the observation zone following the excitation to expel charged particles, showed that the long component was practically eliminated after about a microsecond. In addition, photoionisation fragment ion appearance potentials show that for the  $\tilde{A}$  states of the halo- and dihaloacetylene cations fragmentation channels are not accessible [50]. Last, but not least, the decay curve of chloroacetylene cation has also been obtained using He(I $\alpha$ ) and Ne(I) photon excitation by detecting undispersed photons in coincidence with the parent mass ions [51]. This technique is described in detail elsewhere [52]. This confirms that the non-exponential decay is not an artefact of the electron beam excitation, and cascading from higher lying electronic states can also be excluded from all the results considered together.

An explanation proposed for the observed multi-component decay was that this represented a strong coupling of the radiative state,  $\tilde{A}$ , with the vibronic manifold of the ground cationic state [18]. The theory to rationalize such a behaviour in molecular systems has been classified as the "intermediate case" coupling scheme. The halo- and dihaloacetylene cations fit this category because the density of the vibrational levels of the ground state at the position of the  $\tilde{A}$  state, is relatively small. The number of vibrational degrees of freedom is small and the  $\tilde{A}$  states lie merely 2–3 eV above the lowest level of the  $\tilde{X}$  states. Recently, the experimental data have been found to fit such a coupling model semi-quantitatively [51]. Apart from the

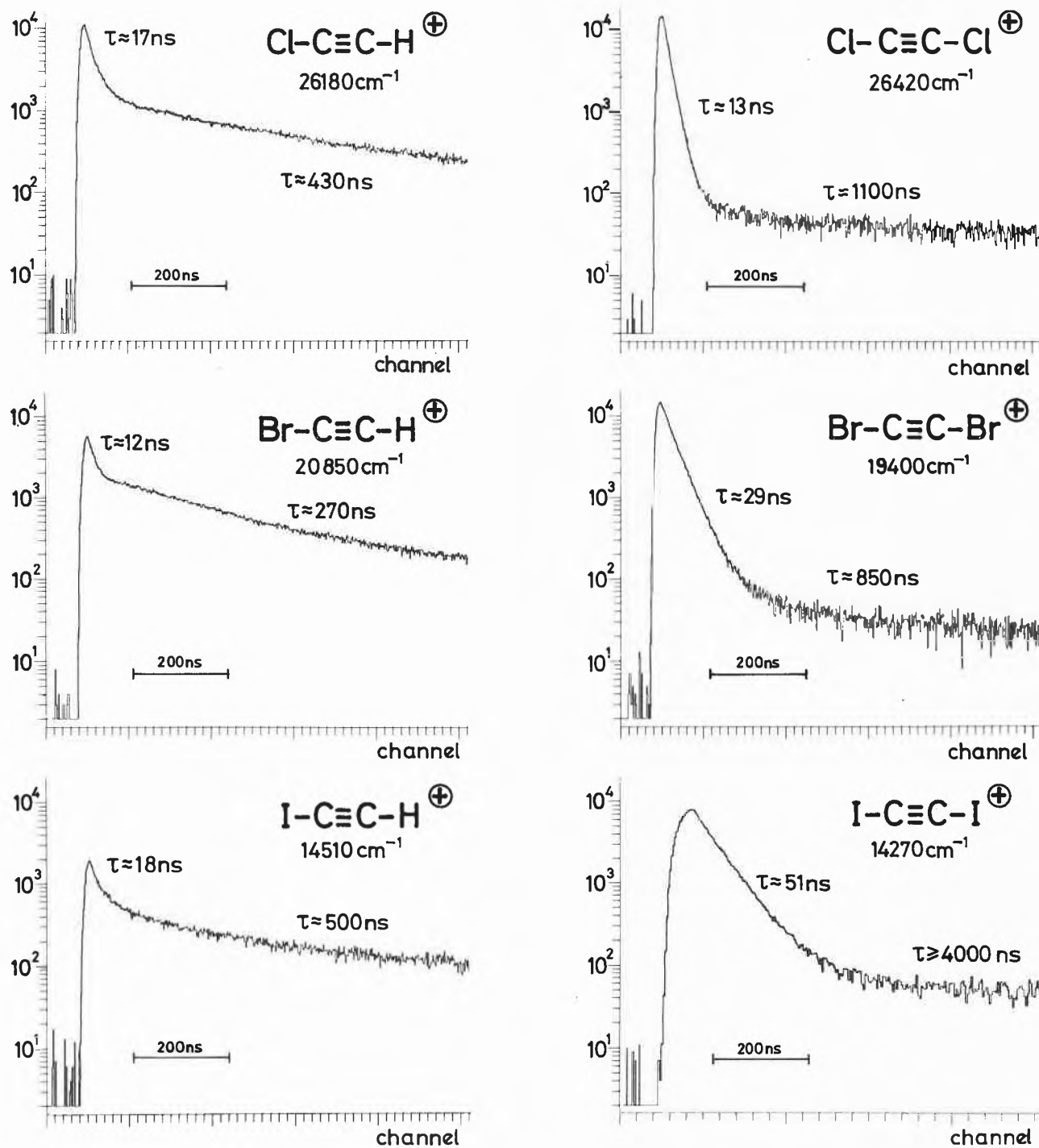


Fig. 7: Decay curves of the  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  bands of haloacetylene and of dihaloacetylene cations plotted on a semilogarithmic scale with background subtracted.

aforementioned cases, the decay curves obtained for the other cations listed in table 1 were reasonably exponential over at least two decades of signal.

#### 4. Decay pathways

In order to evaluate quantitatively the partition between the radiative and non-radiative channels, the quantum yields of emission are requisite. These are,

however, unavailable for polyatomic cations in the gaseous phase but can now be measured as a result of the development of new coincidence techniques. In the one, averaged quantum yields for the whole excited state populated in the photoionisation process are obtained when the undispersed photons are detected in coincidence with the parent mass cations [52]. Such studies on  $\text{CO}_2^+$  ( $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$ ) [53] and on the fluorinated

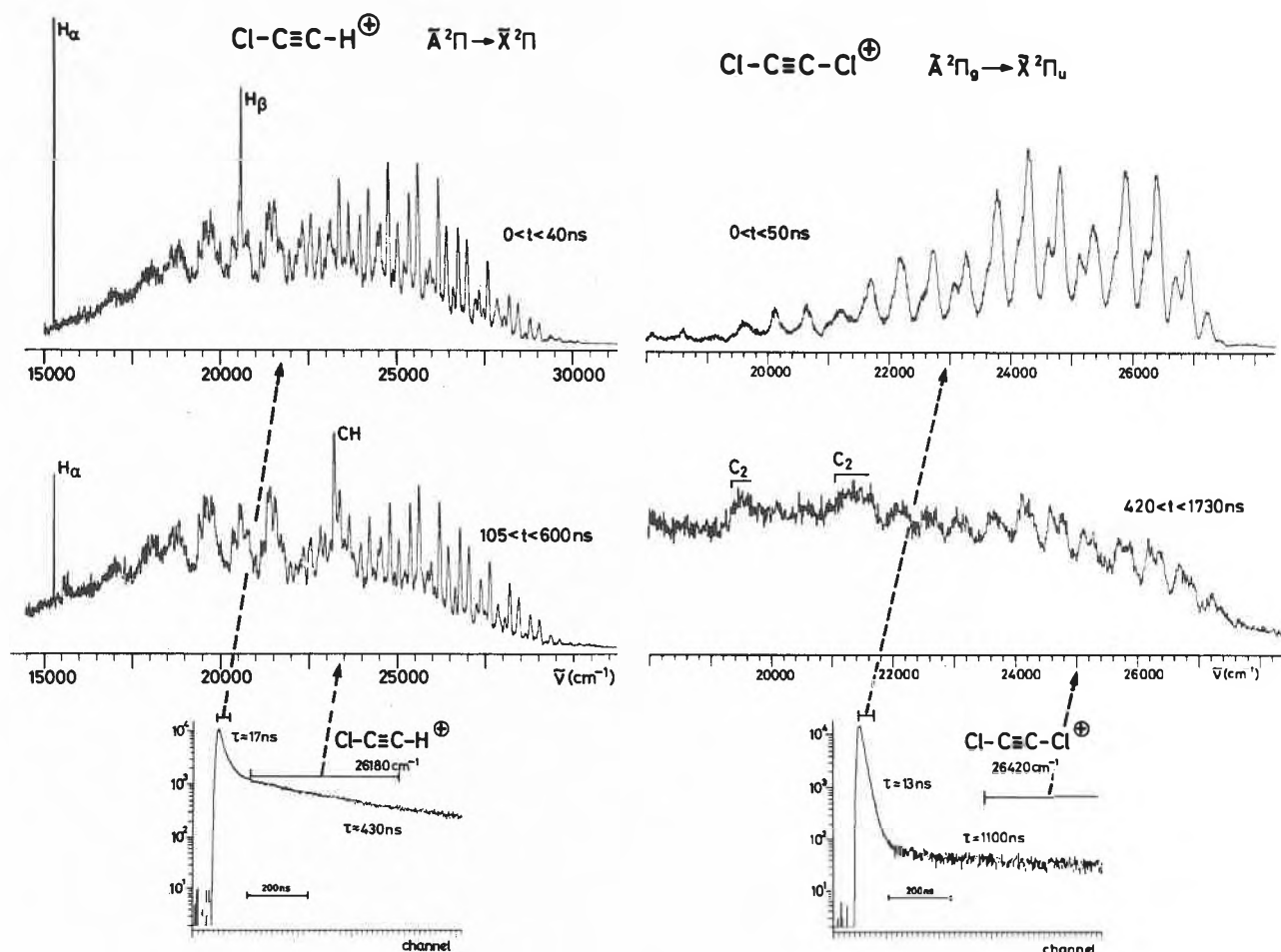


Fig. 8: Time-resolved emission spectra of the  $\tilde{A}^2\Pi_g \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_u$  band system of dichloroacetylene cation recorded with 0.8 nm resolution. The correspondence of the indicated time intervals to the decay curves is marked.

benzene cations [54] have been carried out. On the other hand when the coincidences between energy selected electrons and undispersed fluorescence photons are monitored [55], the lifetimes and quantum yields of the populated vibrational levels of the excited state of the cation can be obtained. The lifetimes of the fluorobenzene cations have been determined by this technique [56]. Also the quantum yields of vibrational levels of  $\text{CO}_2^+$  ( $\tilde{A}^2\Pi_u, \tilde{B}^2\Sigma_u^+$ ) [57] and  $\text{N}_2\text{O}^+$  ( $\tilde{A}^2\Sigma^+$ ) [58] have so far been obtained using synchrotron radiation for the photoionisation process at thresholds and by detecting nominally zero-energy electrons.

One of the reasons for the lack of quantum yields for open-shell cations, is that, unlike the situation for molecular species, absorption spectra in the gas phase are not available. However, quite a few absorption spectra, and the extinction coefficients, of cations in low temperature freon matrices are known [59]. In one example so far, such absorption spectra have been obtained for two cations for which the gaseous phase radiative decay has been discovered; namely of *trans*- and *cis*-1,3,5-hexatriene cations (cf. table 1) [60]. In this instance the quantum yields of emission can be reasonably estimated from the integrated extinction

coefficients of the  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  matrix spectra and from the measured "isolated state" lifetime via the  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  emission [36]. In the case of some other cations listed in table 1, order of magnitude estimates of the radiative quantum yields have been made by comparison of the integrated intensities of the emission systems within a series of cations, e.g. in refs. [20, 31].

Even though the radiative decay of around hundred open-shell organic cations in their lowest excited electronic states has been detected, with at least twice as many species emissions could not be detected. In fact, these investigated species had already been preselected on the basis of their photoelectron spectra. As yet, radiative decay from the  $\tilde{A}$  (or  $\tilde{B}$ ) cationic state was apparent only if the photoelectron band corresponding to the  $\tilde{A}$  (or  $\tilde{B}$ ) excited state showed vibrational fine structure. Conversely, unstructured photoelectron bands indicate, by the uncertainty principle, that the lifetime of the cation formed in that state is  $\leq 10^{-12}$  s.

Taking  $10^7 \text{ s}^{-1}$  for the typical  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  radiative rate (cf. table 1), the quantum yields of emission are thus expected to be less than  $10^{-5}$  for these cations.

If vibrational fine structure is apparent on the photo-

electron band, but the radiative pathway is not detected, then the non-radiative decay is limited to the range  $10^{11}$ – $10^{12}$  s $^{-1}$ . As examples, the photoelectron spectra of butadiene and of *trans*-1,3,5-hexatriene are reproduced in fig. 9 from ref. [61] where the second bands illustrate these differences.

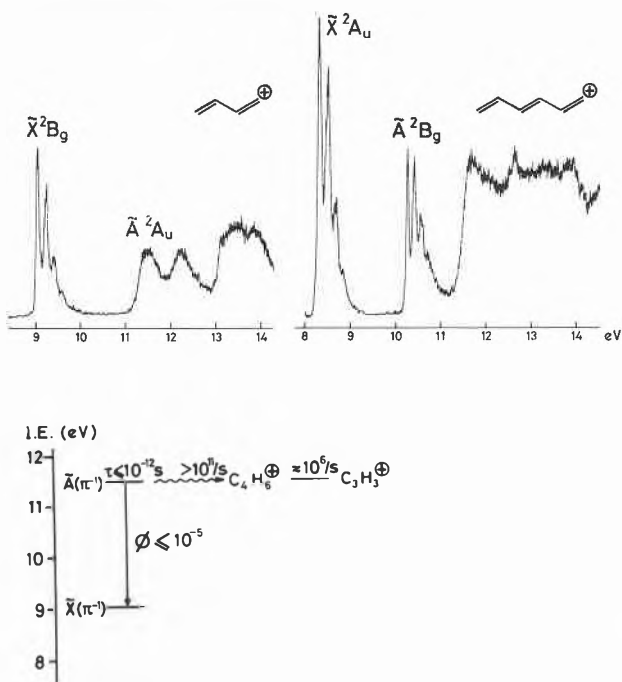


Fig. 9: He (I $\alpha$ ) photoelectron spectra of butadiene and of *trans*-1,3,5-hexatriene (redrawn from ref. [61]) and a schematic summary of the energetics and decay pathways of butadiene cation in the  $\tilde{A}$  state. (For corresponding summary of the hexatriene cation see fig. 11.)

Butadiene cations produced in the first excited electronic state,  $\tilde{A}^2A_u$ , fragment, and near the threshold the rate has been found to be slow,  $10^4$ – $10^6$  s $^{-1}$  [62]. As expected in view of the appearance of the second photoelectron band, the  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  radiative decay was not detected. The implication of these observations is that for the lowest levels of the  $\tilde{A}^2A_u$  state, the dominating non-radiative pathway is that of internal conversion, i.e. formation of vibrationally excited butadiene cation in its  $\tilde{X}^2B_g$  state, and/or isomerisation. As the internal energy of butadiene cation is increased, however, the fragmentation rate rises rapidly [62].

The first excited states of *trans*- and *cis*-1,3,5-hexatriene cations,  $\tilde{A}$ , are longer lived ( $\geq 10^{-12}$  s) as indicated by the fine structured second photoelectron bands (cf. fig. 9) [61], and in fact weak emission spectra,  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$  transitions, of these two cations have been recorded [36, 37]. These are shown in fig. 10 where it is seen that the spectra are distinct; the  $0_0^0$  band of the *cis*-species lies  $\approx 1.1$  nm to the red of the *trans* cation, and the integrated emission intensity of the *trans* is

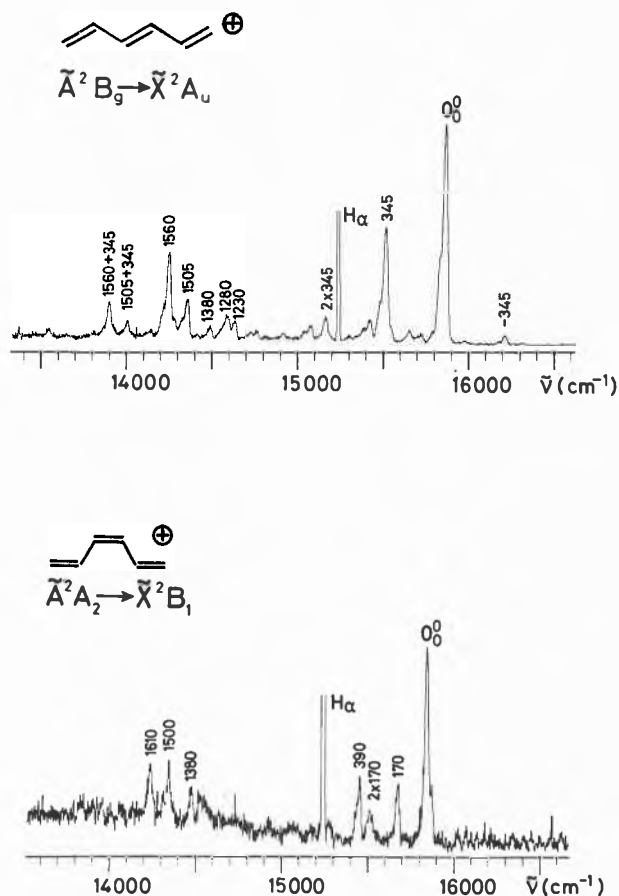


Fig. 10: Emission spectra of *trans*- and *cis*-1,3,5-hexatriene cations recorded with optical resolutions of 0.5 nm.

found to be about twenty times larger than of the *cis* cation.

The quantum yield estimates from the lifetime measurements and from the integrated extinction coefficients of the matrix absorption spectra are about 7% and 0.3% for the zeroth vibrational level of the  $\tilde{A}$  state of the *trans*- and *cis*-1,3,5 hexatriene cations respectively [37]. Thus, the radiative decay is a minor relaxation pathway. Because the non-radiative decay leads to fragment ions [63], the branching ratios (i.e. quantum yields to fragmentation) of the resultant cations were measured by photoelectron-photoion coincidence spectroscopy. The conclusions drawn from all the measurements on these two isomeric cations in the lowest vibrational level of their  $\tilde{A}$  states are depicted schematically in fig. 11. It is postulated that there are two non-radiative channels which finally lead to the only accessible fragment ion, cyclic  $C_6H_7^+$ . The formation of the cyclic precursor from a linear  $C_6H_8^+$  ion is then assumed to be slow thus explaining that the  $C_6H_8^+$  branching ratios are larger than the evaluated emission quantum yields and that the ion sum curves are less than unity, on the time-scale of the coincidence measurements. In the case of the *cis* isomer, the non-radiative pathways leading to  $C_6H_7^+$  are more efficient

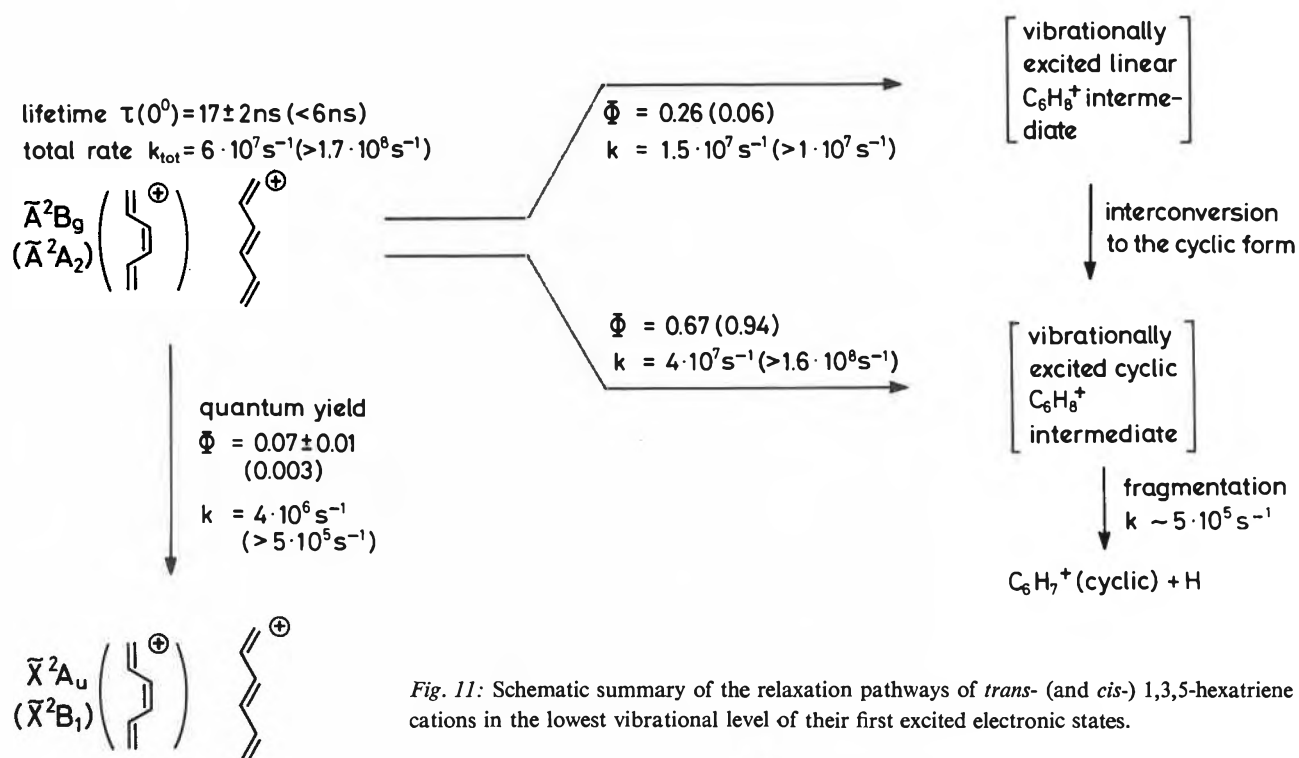


Fig. 11: Schematic summary of the relaxation pathways of *trans*- (and *cis*-) 1,3,5-hexatriene cations in the lowest vibrational level of their first excited electronic states.

(cf. fig. 11). This is consistent with the fact that the cyclisation of the *cis* species is easier than for the *trans* [37].

The decays of the  $\tilde{A}$  states of the *trans*- and *cis*-1,3,5-hexatriene cations were found to be the first examples among open-shell organic cations whose radiative pathway is detected even though fragmentation is also evident. Such a behaviour had been noted earlier with  $N_2O^+$  ( $\tilde{A}^2\Sigma^+$ ) and  $COS^+$  ( $\tilde{A}^2\Pi$ ) [64] and recently with

$SO_2^+$  ( $\tilde{B}^2A_1$ ) [65]. Quite a few other cations have now been found to belong to this category and most of these are collected in table 3. For the listed cations emission spectra of the indicated electronic transitions have been recorded and the fragmentation pathways have been manifested at first from photon or electron impact fragment ion appearance potentials and later, in some cases, in more detail by photoelectron-photoion coincidence measurements [37, 66, 67].

Table 3: Open-shell polyatomic cations ( $M^+$ ) for which the radiative (quantum yield  $\geq 10^{-5}$ ) and fragmentation decay channels are both detected. Not all the fragmentation channels accessible, or all the isotopic derivatives studied (cf. table 3), are listed.

Fragment Ions	$M^+$	Emission	References
$NO^+$	$N_2O^+$	$\tilde{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi$	[4]
$CS^+$	$COS^+$	$\tilde{A}^2\Pi \rightarrow \tilde{X}^2\Pi$	[64]
$SO^+$	$SO_2^+$	$\tilde{B}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2A_1$	[65]
$C_2HF^+$	<i>c</i> -CHF=CHF <sup>+</sup>	$\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$	[25]
$C_3H_3^+$	$\left\{ \begin{array}{l} CH_3-C \equiv C-Cl^+ \\ CH_3-C \equiv C-Br^+ \\ CH_3-(C \equiv C)_2Cl^+ \\ CH_3-(C \equiv C)_2Br^+ \\ CH_3-(C \equiv C)_2H^+ \end{array} \right\}$	$\tilde{A}^2E \rightarrow \tilde{X}^2E$	[21]
			[21]
			[21]
			[21]
			[28]
$C_6H_6^+$ , $C_6H_4^+$	$CH_3-(C \equiv C)_2CH_3^+$	$\tilde{A}^2E_u \rightarrow \tilde{X}^2E_g$	[29]
$C_4H_4^+$	$C_2H_5-(C \equiv C)_2H^+$	$\tilde{A}^2A'' \rightarrow \tilde{X}^2A''$	[29]
$C_6H_7^+$	$\left\{ \begin{array}{l} t\text{-}1,3,5\text{-hexatriene}^+ \\ c\text{-}1,3,5\text{-hexatriene}^+ \end{array} \right\}$	$\tilde{A}^2B_g \rightarrow \tilde{X}^2A_u$	[36]
		$\tilde{A}^2A_2 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$	[36]
$C_7H_{10}^+$ , $C_7H_9^+$ $C_6H_7^+$ , $C_6H_6^+$	all <i>t</i> -1,3,5-heptatriene <sup>+</sup>	$\tilde{A}^2A'' \rightarrow \tilde{X}^2A''$	[37]
$C_8H_9^+$ , $C_7H_7^+$	all <i>t</i> -1,3,5,7-octatetraene <sup>+</sup>	$\tilde{A}^2A_u \rightarrow \tilde{X}^2B_g$	[38]
$C_7H_7^+$	$C_2H_5-(C \equiv C)_2C_2H_5^+$	$\tilde{A}^2A'' \rightarrow \tilde{X}^2A''$	[28]

Table 4: Radiative ( $k_r$ ) and non-radiative ( $k_{nr}$ ) rates for the depletion of the lowest vibrational level of the  $\tilde{A}$  state of the alkyl substituted diacetylene cations, evaluated from the measured lifetimes [28] and by equating the parent cation branching ratios [66] with the quantum yield of emissions.

Radical Cation	State	Lifetime (ns)	Branching Ratio ( $M^+$ )	$k_r (s^{-1}) \cdot 10^7$	$k_{nr} (s^{-1}) \cdot 10^7$
$CH_3-C\equiv C-C\equiv C-H^+$	$\tilde{A}^2E\ 0^\circ$	$48 \pm 3$	$0.76 \pm .06$	1.6	0.5
$CH_3-C\equiv C-C\equiv C-D^+$	$\tilde{A}^2E\ 0^\circ$	$46 \pm 3$	$0.73 \pm .01$	1.6	0.6
$CD_3-C\equiv C-C\equiv C-H^+$	$\tilde{A}^2E\ 0^\circ$	$51 \pm 3$	$0.79 \pm .06$	1.5	0.4
$CD_3-C\equiv C-C\equiv C-D^+$	$\tilde{A}^2E\ 0^\circ$	$53 \pm 3$	$0.82 \pm .01$	1.5	0.3
$C_2H_5-C\equiv C-C\equiv C-H^+$	$\tilde{A}^2A''\ 0^\circ$	$\leq 6$	$0.007 \pm .002$		
$CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3^+$	$\tilde{A}^2E_u\ 0^\circ$	$24 \pm 2$	$0.60 \pm .05$	2.5	1.7
$CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CD_3^+$	$\tilde{A}^2E_u\ 0^\circ$	$28 \pm 3$			
$CD_3-C\equiv C-C\equiv C-CD_3^+$	$\tilde{A}^2E_u\ 0^\circ$	$32 \pm 3$	$0.81 \pm .07$	2.5	1.1
$C_2H_5-C\equiv C-C\equiv C-C_2H_5^+$	$\tilde{A}^2A''\ 0^\circ$	$7 \pm 2$			

As the non-radiative decay of the cations given in table 3 leads to fragment ions, techniques relying on ion as well as photon detection can be employed to probe the relaxation pattern. This was illustrated above for the hexatriene cations. Corresponding measurements have also been carried out for the alkyl-substituted diacetylene cations (table 3) [28, 66]. Thus, from the measured lifetimes of the lowest vibrational levels of their  $\tilde{A}$  states [28] and by equating the parent cation branching ratios [66] with the quantum yields of emission, the radiative and non-radiative rates can be inferred. The results of these studies are collected in table 4. It should be noted, however, that the parent ion branching ratios yield only an upper limit for the emission quantum yield because, although the internal energy of the cations initially formed is defined, the structure (electronic or geometric) of the mass selected ions is not.

## 5. Current research

The discoveries and studies of the radiative relaxation of open-shell organic cations in the gaseous phase, which have been briefly reviewed in this article, have opened up the possibilities of detailed spectroscopic studies. The knowledge and findings acquired during the past five years were prerequisite for the development of new techniques and apparatus for these investigations, which have now been undertaken in Basel. On the spectroscopic side these are aimed at obtaining more accurate vibrational frequencies and in some cases rotational details for the cations. To this end, two approaches are employed. In the one high resolution emission spectra can now be recorded with a new crossed electron-sample beam apparatus based on the principles outlined in fig. 1, which optical resolutions down to  $\approx 0.004$  nm. In the other, corresponding spectroscopic data are being obtained for the  $\tilde{A}$  (or  $\tilde{B}$ ) excited electronic states by means of laser induced fluorescence of the cations. This technique, which was

first demonstrated for  $N_2^+$  [68], has been successfully pursued in the studies of some of the larger cations [46, 47, 69] whose emissions were discovered in our earlier studies. The cations are generated by Penning ionisation using rare gas metastables, and the excitation spectra are recorded using a tunable dye laser [70]. High resolution measurements of electronically excited cations are thus attainable.

A further conclusion reached from the radiative decay studies was that the determination of quantum yields of emission of selected vibrational levels was essential. Therefore, an apparatus has been constructed based on the principle of detection coincidences between energy selected photoelectrons and undispersed fluorescence photons [55]. As discussed in an earlier paragraph, the coincidence curves yield the quantum yields and the cascade-free lifetimes of selected vibrational levels populated in the photoionisation process.

With the development and application of these techniques, detailed spectroscopic and relaxation rate studies of open-shell cations in the gaseous phase are in progress.

The research described in this article has been possible because of the financial support by the «Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung» during the past six years (project No.2.011-0.78 and preceding ones) as well as by Ciba-Geigy SA, Sandoz SA and Hoffmann-La Roche & Co. SA Basel. I would also like to thank Prof. E. Heilbronner for his continual support throughout.

## References

- 1 S. Mrozowski: Phys. Rev. 60 (1941) 730; ibid 62 (1942) 270; ibid 72 (1947) 682.
- 2 J. H. Callomon: Proc. Roy. Soc. (London) A244 (1958) 220.
- 3 M. Horani, S. Leach, J. Rostas and G. Berthier: J. Chim. Phys. 63 (1966) 1015.
- 4 J. H. Callomon and F. Creutzberg: Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 277 (1974) 157.
- 5 G. Duxbury, M. Horani and J. Rostas: Proc. Roy. Soc. (London) A331 (1972) 109.

- 6 *H. Lew* and *I. Heiber*: *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 1246;  
*P. A. Wehinger*, *S. Wyckoff*, *G. H. Herbig*, *G. Herzberg* and *H. Lew*: *Astrophys. J.* 190 (1974) L43.
- 7 *J. H. Callomon*: *Canad. J. Phys.* 34 (1956) 1046.
- 8 *G. Herzberg*: *Quart. Rev. Chem. Soc.* 25 (1971) 201.
- 9 *S. Leach* in "The Spectroscopy of the Excited State", NATO Advanced Study Institute (Plenum Press) 1976.
- 10 *D. W. Turner*, *C. Baker*, *A. D. Baker* and *C. R. Brundle*: "Molecular Photoelectron Spectroscopy" (Wiley-Interscience) London, 1970, and references therein.
- 11 *J. Daintith*, *R. Dinsdale*, *J. P. Maier*, *D. A. Sweigart* and *D. W. Turner*: "Molecular Spectroscopy" 1971 (Institute of Petroleum, 1972) p. 16.
- 12 *H. M. Rosenstock*, *K. Draxl*, *B. W. Steiner* and *J. T. Herron*: "Energetics of Gaseous Ions", *J. Phys. Chem. Ref. Data* 6, Suppl. No. 1 (1977).
- 13 *J. H. D. Eland*: "Photoelectron Spectroscopy" (Butterworths, London, 1974);  
*T. Baer* in "Gaseous Phase Ion Chemistry" Vol. 1, Part 5 (Academic Press, N. Y., 1979) and references therein.
- 14 *R. C. Dunbar* in "Kinetics of Ion-Molecule Reactions" ed. *P. Ausloos* (Plenum Publishing Co.) p. 463, 1979 and references therein.
- 15 *M. Allan*: PhD Thesis, University of Basel, 1976.
- 16 See *J. P. Maier* in "Kinetics of Ion-Molecule Reactions", ed. *P. Ausloos* (Plenum Publishing Co.), p. 437, 1979 for an earlier review of this field.
- 17 *M. Allan* and *J. P. Maier*: *Chem. Phys. Letters*, 41 (1976) 231.
- 18 *M. Allan*, *E. Kloster-Jensen* and *J. P. Maier*: *J. C. S. Faraday II*, 73 (1977) 1406.
- 19 *M. Allan*, *E. Kloster-Jensen* and *J. P. Maier*: *J. C. S. Faraday II*, 73 (1977) 1417.
- 20 *M. Allan*, *E. Kloster-Jensen* and *J. P. Maier*: *Chem. Phys.*, 7 (1976) 11.
- 21 *J. P. Maier*, *O. Marthaler* and *E. Kloster-Jensen*: *J. Electron Spectr.*, 1980 in press.
- 22 *M. Allan*, *J. P. Maier*, *O. Marthaler* and *J.-P. Stadelmann*: *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 5271.
- 23 *M. Allan*, *E. Kloster-Jensen*, *J. P. Maier* and *O. Marthaler*: *J. Electron Spectr.* 14 (1978) 359.
- 24 *J. P. Maier*, *O. Marthaler* and *F. Thommen*: *Chem. Phys. Letters*, 60 (1979) 193.
- 25 *J. P. Maier*, *O. Marthaler* and *G. Bieri*: *Chem. Phys.*, 44 (1979) 131.
- 26 *G. Bieri*, *E. Kloster-Jensen*, *S. Kvisle*, *J. P. Maier* and *O. Marthaler*: *J. C. S. Faraday II*, 1980 in press.
- 27 *E. Kloster-Jensen*, *J. P. Maier*, *O. Marthaler* and *M. Mohraz*: *J. Chem. Phys.*, 71 (1979) 3125.
- 28 *J. P. Maier*, *O. Marthaler* and *E. Kloster-Jensen*: *J. Chem. Phys.*, 72 (1979) 701.
- 29 *M. Allan*, *J. P. Maier*, *O. Marthaler* and *E. Kloster-Jensen*: *Chem. Phys.* 29 (1978) 331.
- 30 *T. B. Jones*, *J. P. Maier* and *O. Marthaler*: *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2140.
- 31 *M. Allan* and *J. P. Maier*: *Chem. Phys. Letters*, 34 (1975) 442;  
*M. Allan*, *J. P. Maier* and *O. Marthaler*: *Chem. Phys.*, 26 (1977) 131.
- 32 *J. P. Maier* and *O. Marthaler*: *Chem. Phys.*, 32 (1978) 419.
- 33 *J. P. Maier*, *O. Marthaler*, *M. Mohraz* and *R. H. Shiley*: *Chem. Phys.*, 47 (1980) 295.
- 34 *J. P. Maier*, *O. Marthaler*, *M. Mohraz* and *R. H. Shiley*: *Chem. Phys.*, 47 (1980) 307.
- 35 *J. P. Maier*, *O. Marthaler*, *M. Mohraz* and *R. H. Shiley*: *J. Electron Spectr.*, 19 (1980) 11.
- 36 *M. Allan* and *J. P. Maier*: *Chem. Phys. Letters*, 43 (1976) 94.
- 37 *M. Allan*, *J. Dannacher* and *J. P. Maier*: *J. Chem. Phys.*, 1980 in press.
- 38 *T. B. Jones* and *J. P. Maier*: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 31 (1979) 287.
- 39 See for example, *H. Kroto* in "New Scientist", 1978, p. 400;  
*R. H. Gammon* in "Chemical and Engineering News", Oct. 1978, p. 21.
- 40 *M. B. Robin*: "Higher Excited States of Polyatomic Molecules", Vols. 1, 2 (Academic Press, London, 1975).
- 41 *F. A. Miller* and *D. H. Lemmon*: *Spectrochim. Acta*, 23 (1967) 1415.
- 42 *F. A. Miller* and *D. H. Lemmon*: *Spectrochim. Acta Part A*, 23 (1967) 1415.
- 43 *G. Bieri*: Personal communication, frequencies of intense bands in the gas-phase i.r. spectrum.
- 44 *C. Cossart-Magos*, *D. Cossart* and *S. Leach*: *Mol. Phys.*, 37 (1979) 793; *C. Cossart-Magos*, *D. Cossart* and *S. Leach*: *Chem. Phys.*, 41 (1979) 345.
- 45 *C. Cossart-Magos*, *D. Cossart* and *S. Leach*: *Chem. Phys.*, 41 (1979) 363.
- 46 *V. E. Bondybey* and *T. A. Miller*: *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 138.
- 47 *T. A. Miller*, *V. E. Bondybey* and *J. H. English*: *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 2919.
- 48 *L. J. Curtis* and *P. Erman*: *J. Opt. Soc.*, 67 (1977) 1218.
- 49 *P. Erman* in "Molecular Spectroscopy" Vol. 5, The Chem. Soc., 1979.
- 50 *H. Baumgärtel*, *W. Lohr*, *J. P. Maier*, *H. Oertel* und *H. Schenk*: unpublished results.
- 51 *G. Dujardin*, *S. Leach*, *G. Taieb*, *J. P. Maier* and *W. M. Gelbart*: to be published.
- 52 *J. H. D. Eland*, *M. Devoret* and *S. Leach*: *Chem. Phys. Letters*, 43 (1976) 97.
- 53 *S. Leach*, *M. Devoret* and *J. H. D. Eland*: *Chem. Phys.*, 33 (1978) 113.
- 54 *G. Dujardin*, *S. Leach* and *G. Taieb*: *Chem. Phys.*, 46 (1980) 407.
- 55 *M. Bloch* and *D. W. Turner*: *Chem. Phys. Letters*, 30 (1975) 344.
- 56 *D. L. Ames*, *M. Bloch*, *H. Q. Porter* and *D. W. Turner* in "Molecular Spectroscopy" (Institute of Petroleum 1977) p. 339.
- 57 *E. W. Schlag*, *R. Frey*, *B. Gotchev*, *W. B. Peatman* and *H. Pollak*: *Chem. Phys. Letters*, 51 (1977) 406.
- 58 *R. Frey*, *B. Gotchev*, *W. B. Peatman*, *H. Pollak* and *E. Schlag*: *Chem. Phys. Letters*, 54 (1978) 411.
- 59 *T. Shida*: *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 991;  
*E. Haselbach*, *T. Bally*, *R. Gschwind*, *U. Klemm* and *Z. Lanyiova*: *Chimia*, 33 (1979) 405; and references therein.
- 60 *T. Shida*, *T. Kato* and *Y. Nosaka*: *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 1095.
- 61 *M. Beez*, *G. Bieri*, *H. Bock* and *E. Heilbronner*: *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 1028.
- 62 *A. S. Werner* and *T. Baer*: *J. Chem. Phys.*, 62 (1975) 2900;  
*C. E. Klotz*, *D. Mintz* and *T. Baer*: *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 5100.
- 63 *R. C. Dunbar*: *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4671;  
*E. W. Fu* and *R. C. Dunbar*: *ibid.*, 100 (1978) 2279.
- 64 *J. H. D. Eland*: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 12 (1973) 389.
- 65 *M. J. Weiss*, *T.-C. Hsieh* and *G. G. Meisels*: *J. Chem. Phys.*, 71 (1979) 567;  
*K. T. Wu* and *A. J. Yencha*: *Can. J. Phys.*, 55 (1977) 767.
- 66 *J. Dannacher*, *E. Heilbronner*, *J.-P. Stadelmann* and *J. Vogt*: *Helv. Chim. Acta*, 62 (1979) 2186;  
*J. Dannacher*: *Chem. Phys.*, 29 (1978) 339.
- 67 *J.-P. Stadelmann* and *J. Vogt*: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1980 in press.
- 68 *P. C. Engelking* and *A. L. Smith*: *Chem. Phys. Letters*, 36 (1979) 21.
- 69 *T. A. Miller*, *V. E. Bondybey* and *B. R. Zegarski*: *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 4982 and references therein.
- 70 *J. M. Cook*, *T. A. Miller* and *V. E. Bondybey*: *J. Chem. Phys.*, 69 (1978) 2562.

## Kurze Mitteilungen

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

### On the Determination of the Reaction Order from the Curvature of the Kinetic Curve\*

Ivan Vavruch\*\*

#### Abstract

The method of *Kazragis* for the determination of the order of simple chemical reactions from the curvature of the kinetic curve was tested systematically. If the percentage of disappearance of the reactant lies between ca. 20 and 90, the accuracy of the method is mostly within 5% of the actual reaction order. In the computer-version of this procedure, the tedious construction of the kinetic curve falls off and the method makes it possible to treat a great number of data.

For the determination of reaction order, numerous methods have been proposed, but they often require laborious calculations or several types of experiment, the procedure is unreliable, if not tested by some other independent method, etc. [1-4]. In the present note, the method of *Kazragis* [5, 6] is described, in which the reaction order is determined from the curvature of the kinetic curve. This procedure is almost unknown and its applicability, as well as its limitations have not been investigated until now. Our conclusions are based on both, the model examples and the experimental data. Further, a computer version of the method for direct calculations of the reaction order has been developed.

#### The Graphical Method

The derivation of equations for the calculation of reaction order  $n_c$  is to be found elsewhere [5, 6]. After the construction of the kinetic curve, the order is calculated from the relation

$$n_c = \frac{11.90}{f_B(X)} \cdot \frac{b \cdot l}{\Delta C \cdot t_B} \quad (1)$$

The meaning of the symbols follows from Fig. 1:  $b$  is the distance between the points  $M$  and  $N$ ,  $l$  the length of the straight line  $\overline{AB}$  and  $\Delta C$  the distance between  $C_B$  and  $C_0$ , where  $C_B$  and  $C_0$  are the concentrations of the reactant of the rate controlling step at the times  $t_B$  and  $t_0 = 0$ , respectively. The function  $f_B(X)$ ,  $X$  being the relative amount of decomposed reactant, can be calculated by the polynomials [6]

$$f_B(X) = 11.5 X^3 - 7.8 X^2 + 3.0 X \quad \text{for } 0.01 < X < 0.5 \quad (2)$$

$$f_B(X) = 8.4 X^3 - 7.8 X^2 + 3.8 X \quad \text{for } 0.5 < X < 0.96 \quad (3)$$

After the replacement of the term  $11.90/f_B(X)$  by  $F_B(X)$ ,

eq. (1) can be rewritten in the form

$$n_c = F_B(X) \frac{b \cdot l}{\Delta C \cdot t_B} \quad (4)$$

The numerical values of the function  $F_B(X)$  were calculated and tabulated in steps of  $X = 0.001$  by *Michael* [7].

#### The Computational Procedure

The graphical method can be replaced by a direct computer calculation. It follows from Fig. 1

$$l = [(\Delta C)^2 + t_B^2]^{1/2} \quad (5)$$

and

$$\Delta C = k \cdot t_B \quad (6)$$

where  $k$  is the slope of the straight line  $\overline{AB}$  with  $A(O, C_0)$  and  $B(t_B, C_B)$ .  $B$  is the point on the kinetic curve for which the reaction order is to be determined. Relation (6) can be rewritten in the general form

$$kt - C + C_0 = 0 \quad (7)$$

The distance  $b$  between the point  $M$  with coordinates

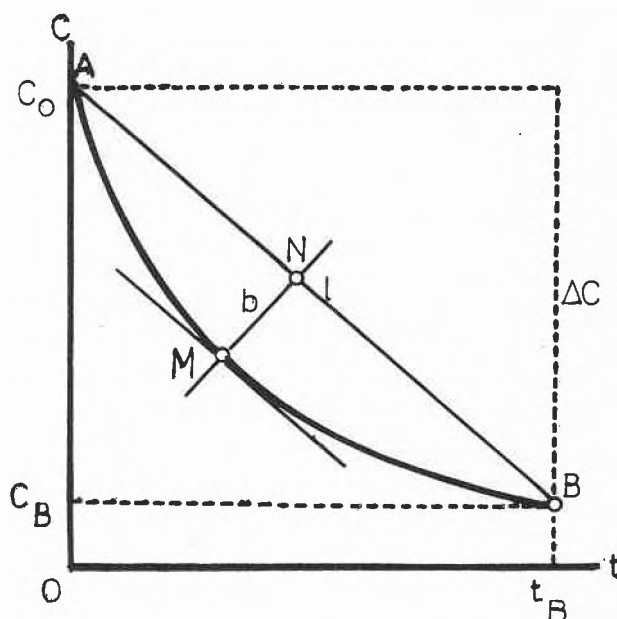


Fig. 1: Kinetic concentration-time curve. The point  $A$  was joined by a straight line to the point  $B$ . At the point  $M$ , a tangent was drawn to the curve, parallel to  $\overline{AB}$ .

\* Received December 28, 1979.

\*\* Dr. Ivan Vavruch, Route du Centre 6, CH-1723 Marly.

$(t_M, C_M)$  and between the straight line  $\overline{AB}$  is

$$b = \left| \frac{p t_M + q C_M + r}{(p^2 + q^2)^{1/2}} \right| \quad (8)$$

where  $p$ ,  $q$  and  $r$  are coefficients in the general equation of the straight line. Eq. (7) yields  $p = k$ ,  $q = -1$  and  $r = C_0$ . After the substitution from (6), denominator of eq. (8) becomes

$$\left[ \frac{(\Delta C)^2}{t_B^2} + 1 \right]^{1/2} = \frac{[(\Delta C)^2 + t_B^2]^{1/2}}{|t_B|} \quad (9)$$

and

$$b = \frac{t_B |k t_M - C_M + C_0|}{[(\Delta C)^2 + t_B^2]^{1/2}} \quad (10)$$

Finally, with the aid of eqs. (5) and (10), we obtain for the reaction order:

$$n_c = F_B(X) \frac{|k t_M - C_M + C_0|}{\Delta C} \quad (11)$$

where  $k = \Delta C/t_B$ . Eq. (11) contains the function  $F_B(X)$ , whose numerical value is calculated by the computer with help of the polynoms (2) or (3), the slope  $k$  of the straight line  $\overline{AB}$  and the quantities  $C_0$ ,  $\Delta C = C_B - C_0$ ,  $t_M$  and  $C_M$ . It thus contains, with the exception of  $F_B(X)$ , such quantities exclusively that are related to the points A, B and M.

The practical procedure is the following: 1. Input of the experimental or the calculated data pairs  $(t_i, C_i)$  that define the concentration (or similar)-time curve. 2. Specification of the coordinate  $y$  of the point (or points) B chosen on the curve. 3. Determination of  $\Delta C$  from the inputs. 4. Determination of  $t_B$ . 5. Estimation of  $b = b_{\max}$ , as  $b$  represents the maximum perpendicular distance ( $\overline{MN}$ ) between the concentration-time curve and between the straight line connecting  $(O, C_0)$  with any point  $(t_B, C_B)$  chosen on the curve (see Fig. 1). 6. The relative amount  $X$  of the decomposed reactant is introduced and the value of  $F_B(X)$  is determined. 7. The value of  $n_c$  is calculated by eq. (11) and it can be read directly on the computer scale.

### Results and Discussion

The *Kazragis'* method was tested on ideal model reactions with selected reaction orders, as well as on real kinetic systems. Some representative results of these investigations are summarized in Tables 1–3. In the graphical procedure, if  $X > \text{ca. } 0.2$ , the errors of the observer usually predominate those of the method. The mean deviations of the  $\bar{n}$ -values lie mostly between  $\pm 0.03$  and  $\pm 0.15$ . For  $X < 0.2$ , where  $F_B(X) > 30$  and grows quickly with decreasing  $X$ , the graphical method can be used with reserves only. The same is true for the cases, where  $X > 0.9$ . The practical limits of the procedure are therefore approximately  $0.2 < X < 0.9$ . The accuracy of the method is here mostly within 5% of the actual reaction order, provided that the data (their number, exactness, distribution) make it possible

Table 1: Determination of the reaction order from ideal calculated kinetic curves by the graphical method of *Kazragis*.  $n$  = order of reaction,  $n_c$  = order calculated by eq. (4),  $\bar{n}$  = mean value of  $n_c$ ,  $X$  = decomposition of reactant,  $\pm$  = mean deviation.  $C_0 = 1.0$ ,  $k = 1.10^{-3}$ .

$n$	$X$	$n_c$	$\bar{n}$
1	0.3	1.06	1.00 $\pm$ 0.04
	0.4	1.01	
	0.5	0.97	
	0.7	0.98	
	0.9	1.00	
2	0.3	1.96	1.99 $\pm$ 0.09
	0.4	2.10	
	0.5	1.95	
	0.7	2.06	
	0.9	1.90	

Table 2: Reaction order of some chemical reactions determined by the graphical method of *Kazragis*. For the meaning of symbols see Table 1.

Reaction	$n$	$X$	$n_c$	$\bar{n}$
Decomposition of nitrogen pentoxide [8]	1	0.32	1.12	1.03 $\pm$ 0.11
		0.76	1.10	
		0.82	1.01	
		0.91	0.90	
Basic hydrolysis of ethyl nitro benzoate [9]	2	0.50	1.97	1.94 $\pm$ 0.05
		0.70	1.91	

Table 3: Determination of the reaction order of ideal calculated kinetic data by the computer. For the symbols see Table 1.  $C_0 = 1$ ,  $k = 1.10^{-3}$ ; in the computer, ten  $t$ - $X$  data pairs were stored.

$X$	$n_c$		
	$n = 1/2$	$n = 1$	$n = 2$
0.15	0.98 *	0.86	1.94
0.20	0.58	1.00	1.92
0.25	0.54	0.99	1.95
0.30	0.61	1.01	1.97
0.40	0.55	1.09	2.11
0.50	0.51	1.01	2.04
0.60	0.49	1.01	2.07
0.70	0.52	0.91	2.02
0.75	0.49	0.93	1.98
0.80	0.48	0.97	1.94
0.85	0.48	1.03	2.06
0.90	0.47	1.05	1.93
0.95	0.50	1.01	1.99
$\bar{n}$	0.50	0.99	1.99
	$\pm 0.07$	$\pm 0.06$	$\pm 0.06$

\* Not included in  $\bar{n}$ .

to construct a kinetic curve which represents reasonably well the actual process.

The advantages of the graphical method of *Kazragis* may be summarized as follows:

The procedure is, at least as far as its reliability and simplicity is concerned, often superior to other common methods [1–3]. It can be applied to kinetic systems with whatever "order"  $n$ , which can be re-

solved to the general form  $dC/dt = k C^n$ . In this relation,  $C$  may stand not only for concentration, but also for pressure, decomposition, electrical conductivity, optical activity, etc., of the reactant or of the system. If a greater density of kinetic data is available, it may be possible to determine the partial order of the reaction, or to ascertain the change of the order during its course, if it occurs.

The computer procedure has the following advantages: It uses kinetic data directly, i.e., the construction of the kinetic curve falls off. The procedure is simple and it makes it possible to calculate for a great number of selected  $X$ -values, very quickly and step by step the corresponding data of  $n_c$ . Thus, it is possible to determine the dependence of the order of the process on the variable under consideration, as well as on the reaction time.

The accuracy of this procedure is comparable with that of the graphical one (see Table 3) and both methods can be applied in practically the same limits of  $X$ . The crucial point is the exactness, with which the value of the distance  $b$  is determined. Eight data pairs may be sufficient for most calculations. The evaluation of  $b$

becomes with too little data inexact however; it may then be necessary to store in the calculator some additional kinetic data.

#### Acknowledgments

I am obliged to Dr. B. Mohos for fruitful discussions and for his comments to the computational method.

#### References

- 1 K.J.Laidler: Chemical Kinetics, 2nd Ed. McGraw-Hill, New York 1965.
- 2 G.Pannetier and P.Souchay: Chemical Kinetics. Elsevier, London 1967.
- 3 A.A.Frost und R.G.Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- 4 H.Mausser: Formale Kinetik. Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974.
- 5 A.P.Kazragis: Zhur. Fiz. Chim. 40 (1966), 1220.
- 6 A.P.Kazragis: Zhur. Fiz. Chim. 43 (1969), 760.
- 7 K.Michael: Chem. Techn. 26 (1974), 640.
- 8 F.Daniels: Chemical Kinetics. Cornell Univ. Press, Ithaca 1938; p. 9.
- 9 K.J.Laidler: l.c. [1]; p.11.

## Singulett-Sauerstoff in homogener und heterogener Phase.

### I. Die Bestimmung von $O_2$ -Konzentrationen mittels einer modifizierten $O_2$ -Elektrode in verschiedenen Lösungsmitteln \*

Gregor A. Graf \*\*, André M. Braun \*\*\* und Jean Faure \*\*\*\*

Zentrale Forschungslaboratorien, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

und

Laboratoire de Photochimie Générale, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, F-68093 Mulhouse-Cedex

#### Abstract

The reaction of photochemically sensitized singlet oxygen with various specific acceptors is used in order to determine actual oxygen concentrations in solution. The given procedure may be applied to wide variety of organic solvents or mixtures of solvents as well as to aqueous solutions. Both soluble and insoluble sensitizers have been used in the given examples.

Zur Bestimmung von Sauerstoff-Konzentrationen in Lösung und in der Gasphase werden immer häufiger Elektroden verwendet, welche nach polarographischem Prinzip den Partialdruck des Sauerstoffs und damit dessen Konzentration messen. Materialtechnische Probleme beeinträchtigen jedoch die Funktionstüchtigkeit

\* Eingegangen am 21. März 1980.

\*\* Teil der Dissertation, Mulhouse/Strasbourg 1978.

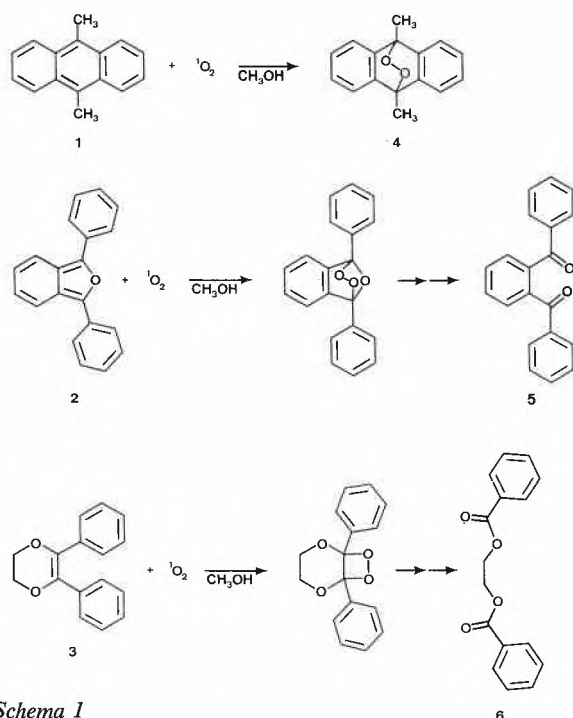
\*\*\* Korrespondenzadresse: Institut de chimie physique, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Ecublens, CH-1015 Lausanne.

\*\*\*\* Neue Adresse: Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements, Bâtiment 350, Université de Paris-Sud, F-91405 Orsay.

dieser Elektroden bei längerem Einsatz in organischen Lösungsmitteln. In diesen Lösungsmitteln ist ausserdem die Bestimmung von absoluten Konzentrationen sehr schwierig, und Literaturwerte für luft- oder sauerstoffgesättigte Lösungen sind nur für wenige nicht-wässrige Systeme und Temperaturen verfügbar.

Im folgenden beschreiben wir eine zuverlässige Eichmethode zur Bestimmung der aktuellen Sauerstoffkonzentration in einem beliebigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch. Dabei verwenden wir die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit einem geeigneten Akzeptor: Reagiert der durch Photosensibilisierung erzeugte Singulett-Sauerstoff mit Anthracenen, Furanen, Olefinen oder bestimmten anderen Substraten, so wird der Lösung, ein geschlossenes System vorausgesetzt, in definierter Stöchiometrie Sauerstoff entzogen. Die damit verbundene Konzentrationsabnahme an gelöstem Sauerstoff kann mit einer Sauerstoff-Elektrode gemessen werden. Andererseits lässt sich der Verbrauch des Singulett-Sauerstoff-Akzeptors mit konventionellen

Analysenmethoden, wie Spektroskopie oder Gaschromatographie, verfolgen. Durch Korrelation dieser beiden Messgrößen lässt sich der genaue Sauerstoffverbrauch bestimmen, die Anfangskonzentration des Sauerstoffs berechnen und damit die Elektrode eichen. Als Beispiel sei die Bestimmung der Sauerstoff-Konzentration einer luftgesättigten methanolischen Lösung bei 22 °C mittels dreier verschiedener Photooxydationen beschrieben (Schema 1). 9,10-Dimethyl-anthracen (DMA) (1) [1] und 2,5-Diphenyl-3,4-benzofuran (DPBF) (2) [2] reagieren dabei mit Singulett-Sauerstoff nach dem Diels-Alder-Mechanismus in einer (4+2)-Cycloaddition, 2,3-Diphenyl-1,4-dioxen (DPD) (3) [3] in einer (2+2)-Cycloaddition.



Schema 1

Bei der Bildung der stabilen Endprodukte 4 und 6 wird je 1 Äquivalent O<sub>2</sub> chemisch gebunden. In Analogie zur Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit DPBF in H<sub>2</sub>O/Methanol, die zu 1,2-Dibenzoyl-benzol (5) und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> führt [4], nehmen wir an, dass auch in reinem Methanol 5 neben dem entsprechenden Hydroperoxid gebildet wird. Unsere Messresultate bestätigen auch in diesem Fall die 1:1 Stöchiometrie.

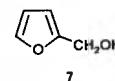
Tabelle 1:

Substrat	$c_0 \cdot 10^3$ [Mol l <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{max}$ [nm]	$E_0$	$E_f$	$\Delta E$	$\epsilon$ [l Mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta c \cdot 10^4$ [Mol l <sup>-1</sup> ]	$c_{sat} \cdot 10^3$ [Mol l <sup>-1</sup> ]
DMA (1)	1,60	397	1,49	1,27	0,22	9 600	2,29	2,06
			1,49	1,26	0,23		2,39	2,15
DPBF (2)	0,71	410	1,65	1,14	0,51	23 250	2,19	1,97
			1,65	1,15	0,50		2,15	1,93
DPD (3)	1,68	310	1,48	1,28	0,20	8 900	2,25	2,02
			1,48	1,26	0,21		2,36	2,12

Die in Tabelle 1 zusammengefassten Resultate ergeben aus allen drei Reaktionen übereinstimmende Werte bezüglich der berechneten Anfangskonzentration ( $c_{sat}$ ) von Sauerstoff. Der Mittelwert der Sauerstoff-Konzentration in luftgesättigter methanolischer Lösung ( $c_{sat}$ ) beträgt demnach bei 22 ± 0,2 °C 2,035 ± 0,1 · 10<sup>-3</sup> Mol l<sup>-1</sup>. Die volumetrisch gemessene Sättigungskonzentration beträgt nach Kretschmer et al. [5] bei 25 °C 2,5 ± 10<sup>-3</sup> Mol l<sup>-1</sup> [6]. Durch die Anwesenheit gelöster Substrate wird die Löslichkeit des Sauerstoffs beeinträchtigt, damit erwarten wir, im Vergleich zum Literaturwert für reines Lösungsmittel, für unsere Bestimmungsmethode einen kleineren Sättigungswert.

Der Anwendungsbereich einer nach der beschriebenen Methode für ein bestimmtes Lösungsmittel oder für eine bestimmte Lösung geeichten Elektrode ist nicht nur auf Singulett-Sauerstoff-Reaktionen beschränkt, sondern erstreckt sich generell auf Konzentrationsmessungen von Sauerstoff.

Wir haben dieses Verfahren in der Erfassung kinetischer Daten bei der Photooxydation von 2-Furyl-methanol (7) in H<sub>2</sub>O und Methanol praktisch angewendet [7].



Die dabei verwendete Kreislaufapparatur bringt gegenüber der von Moore et al. beschriebenen Messanordnung [8, 9] den wesentlichen Fortschritt, dass sie die gleichzeitige und kontinuierliche Erfassung von Sauerstoff- und Akzeptorkonzentration ohne Störung des Systems erlaubt.

Eine spezielle Anwendung findet sie ausserdem in der Bestimmung der Stöchiometrie neuer Sensibilisator-Akzeptor-Systeme und, in Kombination mit aktinometrischen Messungen, deren Quantenausbeuten [7].

#### Experimenteller Teil

1. **Chemikalien:** Für alle Lösungen wurde analysenreines Methanol (Merck) verwendet. Methylenblau (für medizinische Zwecke, Fluka) diente als löslicher Sensibilisator. Für die Sensibilisierung in heterogener Phase wurde Sensitox (Hydron Laboratories) verwendet. DMA (Fluka) und DPBF (Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, DPD nach der Vorschrift von Summerbell und Berger [10] hergestellt (Smp. 93–4 °C unkor., Lit.: 95,0–95,8 °C [10]; Elementaranalyse (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>): Berechnet: C 80,65, H 5,92, O 13,43, Gefunden: C 80,6, H 5,9, O 13,7).

2. *Messanordnungen:* Die Messungen mit DPBF und DMA wurden in einer Apparatur durchgeführt, welche die gleichzeitige Bestimmung der relativen Sauerstoff-Konzentration (*Beckman, Fieldlab Oxygen Analyzer*, zur Verwendung in organischen Lösungsmitteln modifiziert durch Neukonstruktion des Elektrodengehäuses in PTFE und durch Verwendung von Teflon-Membranen) und der absoluten Substratkonzentration (spektrophotometrisch) ermöglicht. Dabei handelt es sich im wesentlichen um einen geschlossenen Kreislauf (Abb. 1), in welchem die Lösung

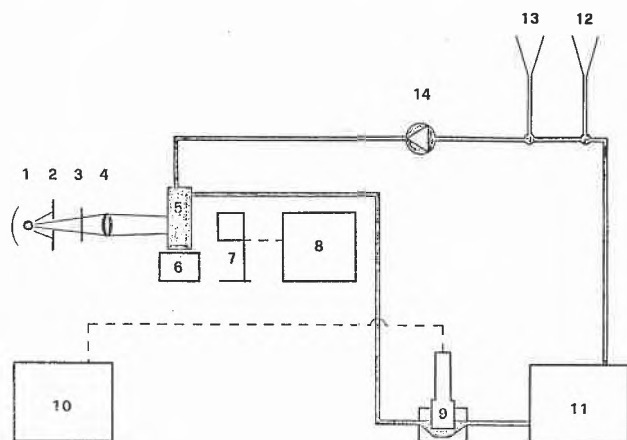


Abb. 1: Apparatur zur gleichzeitigen, kontinuierlichen Bestimmung der Konzentrationsabnahme von Sauerstoff und Singulett-Sauerstoff-Akzeptor

- |                       |                          |
|-----------------------|--------------------------|
| 1 Lichtquelle         | 8 Radiometer             |
| 2 Irisblende          | 9 Sauerstoff-Elektrode   |
| 3 Filter              | 10 Sauerstoff-Analysator |
| 4 Linse               | 11 Spektrophotometer     |
| 5 Bestrahlungsküvette | 12 Einfüllstutzen        |
| 6 Magnetrührer        | 13 Entlüftungsstutzen    |
| 7 Bolometer           | 14 Pumpe                 |

der Reihe nach die Bestrahlungsküvette, die Sauerstoff-Messzelle, das Spektrophotometer und die Pumpe (*Saturn, SMP 100*) durchläuft. Spektrophotometer und Bestrahlungsküvette sind auf  $22 \pm 0,2^\circ\text{C}$  thermostatisiert. Der Inhalt der blasenfrei gefüllten Messapparatur beträgt 14 ml. Als Lichtquelle dient eine Xenonlampe XBO 450 W. Die Infrarotstrahlung wird mit einem Wasserfilter absorbiert und kurzwelliges Licht bis 450 nm ausgefiltert (*Sovirel CS 3.71*). Bei der Verwendung von DPD wird die spektrophotometrische Analyse durch die Überlappung der Absorptionsbanden von Sensibilisator und Singulett-Sauerstoff-Akzeptor verunmöglicht. Deshalb wählten wir für diese Photooxydation die Sensibilisierung in heterogener Phase. Die Bestrahlung des aufgewirbelten unlöslichen Sensibilisators erfolgt in einem speziellen Reaktor (40 ml, Abb. 2), ähnlich dem von Moore et al. beschriebenen und für Photooxydationen in homogener Phase verwendeten Glasgefäß [8, 9]. Für spektroskopische Messungen muss dabei der unlösliche Sensibilisator jeweils abfiltriert werden.

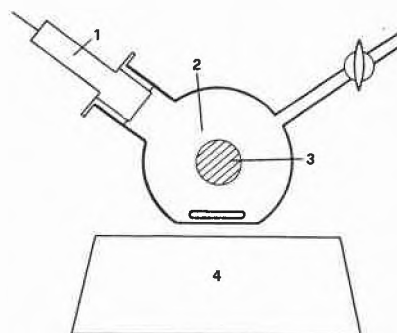


Abb. 2: Apparatur zur kontinuierlichen Bestimmung der Konzentrationsabnahme von Sauerstoff bei Verwendung unlöslicher Sensibilisatoren

- |                        |                |
|------------------------|----------------|
| 1 Sauerstoff-Elektrode | 3 Quarzfenster |
| 2 Reaktorgefäß (Pyrex) | 4 Magnetrührer |

3. *Messvorgang:* Für die beschriebenen Konzentrationsbestimmungen wurden konzentrierte Akzeptorlösungen von ca.  $10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$  eingesetzt. Für die in homogener Phase sensibilisierte Photooxydation wurden 1,5 mg Methylenblau auf 100 ml Lösung, bei der Photosensibilisierung in heterogener Phase 1 g *Sensitox* auf 40 ml Lösung angewogen. Zu Beginn der Bestrahlung wird die Elektrodenanzeige auf 90% des Vollausschlages eingestellt und die optische Dichte bei  $\lambda_{\text{max}}$  des Akzeptors bestimmt ( $E_0$ , Tabelle 1). Danach wird so lange bestrahlt, bis die Elektrodenanzeige noch 80% des Vollausschlages beträgt. Nun wird wiederum die optische Dichte bestimmt ( $E_f$ , Tabelle 1) und aus der Differenz  $\Delta E$  die verbrauchte Akzeptormenge, welche in den beschriebenen Reaktionen äquimolar der verbrauchten Sauerstoffmenge ist, berechnet. Die so gefundene Sauerstoff-Konzentration  $\Delta c$  entspricht 11,1% der ursprünglich vorhandenen Sauerstoffmenge  $c_{\text{sat}}$  (Tabelle 1).

#### Literatur

- 1 *A. Willemart:* C. R. Acad. Sci. 205 (1937) 866.
- 2 *C. Dufraisse und S. Ecary:* C. R. Acad. Sci. 223 (1946) 735.
- 3 *R. H. Young, D. Brewer und R. A. Keller:* J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 375.
- 4 *A. M. Trozzolo und S. R. Fahrenholz:* Ann. N. Y. Acad. Sci. 171 (1970) 61.
- 5 *C. B. Kretschmer, J. Nowakowska und R. Wiebe:* Ind. and Eng. Chem. 38 (1946) 506.
- 6 *A. Seidell:* "Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds", W. F. Linke, ed., McGraw-Hill, New York, 1958, S. 253.
- 7 *G. A. Graf, A. M. Braun und J. Faure:* in Vorbereitung.
- 8 *D. E. Moore:* J. Pharm. Sci. 65 (1976) 1447.
- 9 *J. A. Wiebe und D. E. Moore:* J. Pharm. Sci. 66 (1977) 186.
- 10 *R. K. Summerbell und D. R. Berger:* J. Amer. Chem. Soc. 81 (1959) 633.

# Vortragsreferate

## Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

20. Dezember 1979

Prof. Dr. P. Süptitz, Technische Universität Dresden, Mommsenstrasse 13, DDR-8027 Dresden

### Photoinduzierte Eigenschaftsänderungen in Aufdampfschichten von amorphen Halbleitern und ihre Anwendungsmöglichkeiten

Obwohl die klassische Photographie auf der Basis der Silberhalogenid-Gelatine-Schichten einen hohen Reifegrad erreicht hat, so wird doch weltweit daran gearbeitet, andere – unkonventionelle – Verfahren und Materialien zu finden, die entweder eine Aufzeichnung archivierbarer Bilder ermöglichen und dabei gewisse Nachteile des klassischen Verfahrens, wie z. B. Nassbearbeitung und Silberverbrauch vermeiden, oder die neue Einsatzgebiete der Informationsaufzeichnung erschliessen. Einer der neu gefundenen Wege geht von den durch Lichteinwirkung hervorgerufenen Änderungen physikalischer und physikochemischer Eigenschaften bestimmter amorpher (nicht-kristalliner) Halbleiter aus, über die im Vortrag berichtet wird.

Bei den zur Diskussion stehenden Substanzen handelt es sich um solche Chalkogenid-Systeme wie (As-S), (As-Se), (Ge-S), (Ge-Se); spezielle stöchiometrische Zusammensetzungen, wie sie chemischen Verbindungen entsprechen, müssen als Folge der Glasartigkeit nicht eingehalten werden. Für eine Ausnutzung der photoinduzierten Veränderungen eignen sich am besten dünne, auf Glas oder Polyesterfolie aufgebrachte Schichten, deren Herstellung durch thermisches Verdampfen im Vakuum leicht möglich ist. Art und Grösse der durch Licht hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen hängen aber im starken Masse von der Zusammensetzung der Schichten ab. Zumindest in einigen Fällen führt die Belichtung zu einer lokalen Veränderung der atomaren Struktur, in anderen Fällen möglicherweise nur zu einer Änderung der Elektronenstruktur.

Bei den Arsenchalkogeniden verschiebt sich bei Belichtung die Kante der Transmissionskurve nach dem Langwelligen, es tritt also eine (sichtbare) Photoverdunklung auf. Durch eine Wärmebehandlung (bei 100 ... 150°C) wird die photoinduzierte Verdunklung, die bei einer Erstbelichtung auftrat, partiell wieder rückgängig gemacht. Bei neuerlicher Einstrahlung («Einschreiben») und Temperung («Löschen») sind die Effekte vollständig reversibel. In dem eingehend untersuchten System (As-Se) zeigten jene Zusammensetzungen, die einen hohen As-Anteil aufwiesen, besonders günstige Eigenschaften für eine Informationsaufzeichnung. So wurde für amorphe  $As_3Se_2$ -Schichten ein maximaler Kontrast von 180, eine Änderung der Brechzahl  $\Delta n$  bei Ersteinschreibung von 0,3 und im reversiblen Regime von 0,24, eine Beugungseffektivität von 80% und eine Lichtempfindlichkeit von  $0,5 \text{ cm}^2/\text{J}$  festgestellt [1]. Der Wert für  $\Delta n$  legt es nahe, entsprechende Schichten für die phasenholographische Informationsaufzeichnung zu verwenden; allerdings ist die Lichtempfindlichkeit sehr gering, sie liegt etwa 10 Grössenordnungen unter der einer maximal empfindlichen Silberhalogenid-Photoschicht. Eine Anwendung kommt also nur dort in Betracht, wo genügend Lichtintensität – z. B. durch den Einsatz von Lasern – zur Verfügung steht. Durch Verwendung drei- und mehrkomponentiger Chalkogenide lässt sich die Lichtempfindlichkeit verbessern, doch i. a. auf Kosten von  $\Delta n$ . Wegen des hohen Auflösungsvermögens der Schichten ( $> 2700$  Linien/mm) können damit sehr leicht (ohne jede Nachbehandlung) holographische Mikrofiches mit hoher Speicherkapazität hergestellt werden [2]. In amorphen Chalkogeniden, die mit ihrer Zusammensetzung an der Grenze des Glasbildungsbereiches liegen, kann durch Einstrahlung von Licht ein Modifikationswechsel erzwungen werden (Photokristallisation). Dabei ändern sich in starkem Masse die optischen Eigenschaften. Als besonders geeignet haben sich tellurreiche Chalkogenide erwiesen, z. B.  $Te_{80}Ge_{15}As_5$ .

Erfolgt die Einstrahlung mit dem Lichtbündel eines Lasers, so kann die Phasenumwandlung in sehr kleinen Bereichen (wenige Mikrometer Durchmesser) und sehr kurzen Zeiten (Nano- bis Mikrosekunden) durchgeführt werden. Darauf gründet sich ein Verfahren zum bitweisen Einschreiben von Informationen (siehe [3]). Der Effekt ist thermischer Natur. Durch geeignete Dosierung der absorbierten Energie kann Reversibilität erreicht werden, was die Möglichkeit gibt, einen optischen Massenspeicher zu betreiben, der ähnlich wie eine Magnetplatte eingesetzt wird und den Vorteil hat, eine grössere Speicherdichte aufzuweisen [4]. – Der grosse Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit zwischen den kristallinen und amorphen Bereichen erlaubt es, den Effekt der Photoamorphisierung zu einem elektrostatischen Druckverfahren zu verwenden, bei dem die zu druckende Information (z. B. ein Rechnerausdruck) von einem entsprechend abgelenkten Laserstrahl eingeschrieben wird. Sofern man auf die Reversibilität keinen Wert legt, lässt sich durch eine thermische Nachbehandlung die Kristallisation verstärken, womit die Empfindlichkeit vergrössert wird. Auf der Basis dieses Effektes werden einerseits Spezialfilme mit besonders hoher Auflösung und Kantenschärfe hergestellt, und andererseits wurde ein System zur Herstellung von Mikrofiches mit nachträglicher Einschreibmöglichkeit vorgestellt.

Eine weitere Besonderheit einiger amorpher Chalkogenide ist die sogenannte Photodotierung. Man versteht darunter die Erscheinung, dass ein dünner Silberfilm, der z. B. auf eine  $As_3S_3$ -Schicht aufgedampft wurde, sich bei Belichtung in der Schicht auflöst, im Dunkeln aber nicht. Da die physikochemischen Eigenschaften des durch Belichtung dotierten Bereichs sich deutlich von dem des undotierten Bereichs unterscheiden, werden derartige Systeme als Photoresist verwendet. Der Vorteil liegt in der Aufdampftechnologie begründet, mit der relativ einfach grosse Flächen gleichmässig bedeckt werden können.

Während einige der genannten Effekte bereits industriell angewendet werden, ist ihre festkörperphysikalische Aufklärung vorerst rudimentär.

### Literatur

- 1 B. T. Kolomiets und V. M. Lyubin: Mat. Res. Bull. 13 (1978) 1343;  
S. B. Gurevich, N. N. Ilyashenko, B. T. Kolomiets, V. M. Lyubin und V. P. Shilo: Structure and Properties of Non-Crystalline Solids (Ed. B. T. Kolomiets), Leningrad 1976, S. 451.
- 2 S. Zembutsu, Y. Toyoshima, T. Igo und H. Nagai: Appl. Optics 14 (1975) 3073.
- 3 P. Süptitz: J. Signal AM 2 (1974) 84.
- 4 S. R. Ovshinsky: J. Appl. Phot. Engin. 3 (1977) 35.

Autoreferat

## Chemische Gesellschaft Fribourg

4. März

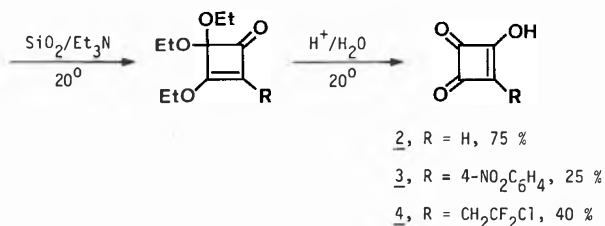
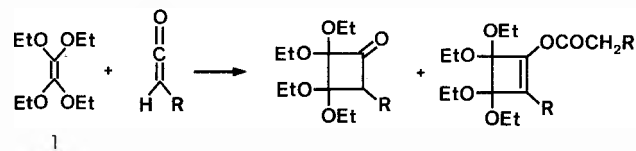
Dr. Daniel Bellus (der Vortragende), Dr. Pierre Martin, Dr. Hans Greuter und Dr. Eginhard Steiner, Zentrale Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG, 4002 Basel

### Synthesen von biologisch aktiven kleinen Ringen via [2+2]-Cycloadditionen von heterosubstituierten Ketenen

[2+2]-Cycloadditionen, metallkatalysierte Additionsreaktionen und Umlagerungsreaktionen wurden ausschliesslich, aber nicht zufällig zur Bildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Ringbindungen bei den Synthesen von Naturprodukten bzw. ihrer Derivate angewendet. Diese Reaktionen verlaufen regio- und stereoselektiv, verbrauchen keine oder fast keine zusätzlichen teuren Reagenzien und sind deswegen wirtschaftlich und ökologisch interessant, insbesondere in industriellen Dimensionen. Zur Illustration der behandelten Ketenadditionen dienen folgende drei Beispiele:

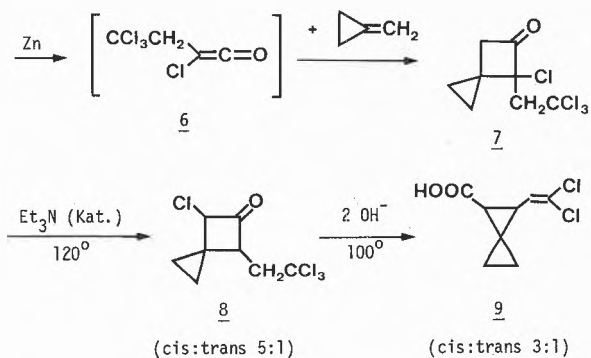
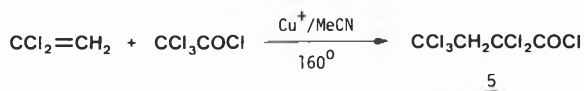
1. Das pflanzenbiologisch aktive Mycotoxin Moniliformin **2** [1] und verschiedenste seiner Derivate lassen sich durch [2+2]-Cycloadditionen der «in situ» (R-CH<sub>2</sub>-COCl/Et<sub>3</sub>N/Hexan/50°) erzeugten Aldoketene RCH=C=O mit Tetraäthoxyäthylen (**1**) herstellen. Unter ihnen befinden sich die stärksten bislang bekannten vinylogenen Carbonsäuren **3** (pK<sub>a</sub> = -1,05 ± 0,1) und **4** (pK<sub>a</sub> = -1,12 ± 0,1).

Schema 1:



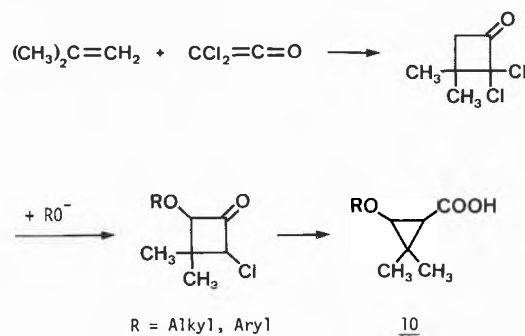
2. Eine neue Generation von Insektiziden, sgn. Pyrethroide [2] (Abkömmlinge der Pyrethrine, d.h. Ester der Chrysanthemumsäure) sind ausserordentlich wirksame und gegen Photooxidation stabile Ester der Dihalovinylcyclopropan-carbonsäureester. Die vorgestellte, zu stereoselektiven Synthesen der Säureteile dieser Ester verwendete Reaktionssequenz zeichnet sich durch grosse Variabilität der anwendbaren Olefine und Ketene im ringbildenden Schritt der Art **5** → **7** und hohe Stereoselektivität der Folgeschritte (cine-Umlagerung wie **7** → **8** und Favorski-Umlagerung, z.B. **8** → **9**) aus [3]. Als Beispiel diene die Synthese der Spiro-[2.2]pentan-1-carbonsäure **9**:

Schema 2:



3. Am Beispiel der breit verallgemeinerungsfähigen Synthese der 2,2-Dimethyl-3-alkoxy- und 3-aryloxy-cyclopropan-carbonsäure **10** [4] wurde sowohl eine Verwendung der [2+2]-Cycloaddition von Dichlorketenen in der organischen Synthese als auch die präparative Nützlichkeit der cine-Substitutionsreaktion vorgeführt:

Schema 3:



## Referenzen

- 1 Springer J.P., J. Clardy, R.J. Cole, J.W. Kriksey, R.K. Hill, R.M. Carlson und J.L. Isidor: J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 2267; Bellus D., H.-P. Fischer, H. Greuter und P. Martin: Helv. Chim. Acta 61 (1978) 1784.
- 2 Elliott M. und N.F. Jones: Chem. Soc. Rev. 7 (1978) 473.
- 3 Martin P. und E. Steiner: Europ. Patent 2-206 (1977); Martin P., H. Greuter, E. Steiner und D. Bellus: DOS 2,813,337 (1977); Martin P., H. Greuter und D. Bellus: J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 5853.
- 4 Greuter H., P. Bissig und L. Gsell: Europ. Patent 4-316 (1978). Autoreferat

# Chemie-Dissertationen 1979

## Universität Basel

### Institut für Anorganische Chemie

*Furter Peter*: Ni<sup>2+</sup>-Komplexe von Tetraazamakrozyklen, mit einer funktionellen Seitenkette. Synthesen und Reaktivität (*Th. Kaden* \*).

### Institut für Organische Chemie

*Andres Jörg*: Zur Reaktionsweise aliphatischer Iminocarbonate mit Aminosäuren und Aminosäureestern; ein Beitrag zur Klärung der Aminfixierung an BrCN-aktivierten Kohlehydraten (*M. Brenner* \*).

*Angliker Herbert*: Die Fragmentierung von  $\alpha$ -Alkoxy-ketoxim-Derivaten (*C. A. Grob* \*).

*Bühlmayer Peter*: Synthese des Octanucleosidheptaphosphats d(G-A-T-T-T-G-A) (*Ch. Tamm* \*).

*Chappuis Georges*: Synthetische Studien an Cytochalasinen (*Ch. Tamm* \*).

*Notegen Eric*: Versuche zur Partialsynthese von 2'-Desoxy-3'-hydroxy-tetrahydroverrucarin A (*Ch. Tamm* \*).

*Schmidlin Tibur*: Eine konvergente Synthese der Oktahydroisindolon-Einheit des Cytochalasins Proximphomin (*Ch. Tamm* \*).

*Sutter Alfred*: Schwefel als Base und Nukleophil bei intramolekularen Reaktionen (*C. A. Grob* \*).

*Wattenhofer Christian*: Trennung von diastereomeren Z-Glydipeptidmethylestern mittels HPLC (*M. Brenner* \*).

### Physikalisch-Chemisches Institut

*Fürderer Peter*: Elektronenspinresonanz-spektroskopische Untersuchungen an Radikationen nicht-benzoider Aromaten in Lösung (*F. Gerson* \*).

*Grass Hansjörg*: Kalorimetrische Untersuchungen zur Stabilität schwacher Molekülkomplexe (*E. Haselbach* \*).

*Gschwind Rudolf*: Ionisierung organischer Systeme in kondensierter Phase mittels Laserblitzlicht-Photolyse und  $\gamma$ -Bestrahlung (*E. Haselbach* \*).

*Huber Walter*: Struktur und Reaktivität paramagnetischer Derivate von überbrückten Annulenen und Annulenylen (*F. Gerson* \*).

### Institut für Farbenchemie

*Hirt Hans*: Über granzflächenaktive  $\alpha, \omega$ -Diphenylpolyen-Farbstoffe (*H. Balli* \*).

*Rotzler Niklaus*: 1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-6-X-chinoxalinium-perchlorate: Acidität, polarographisches Verhalten und Farbstoffsynthesen (*D. Schelz* \*).

*Scheibli Peter*: Synthese und reversible Photoisomerisierung von Triazacarbocyaninfarbstoffen (*H. Balli* \*).

*Schmidlin Fred*: Photochemie heterocyclischer Azidiniumsalze (*H. Balli* \*).

*Ziegler Hugo*: Synthese, Struktur, Polarographie und chromatropes Verhalten von Indolizinylmethan-Farbstoffen (*H. Balli* \*).

### Biochemisches Institut

*Dieterle Peter*: Einige Aspekte des Stoffwechsels von Alanin und Pyruvat in Mitochondrien aus Rattenlebern (*P. Walter* \*).

### Biozentrum

*Fabbro Doriano*: The protein kinases of GH3-cells: their biochemical characterization and their biological function (*M. M. Burger* \*).

## Universität Bern

### Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

*Grossenbacher Peter*: Die Komplexbildung von Fulvinsäure mit Schwermetallionen (*P. Schindler* \*).

*Grüniger Hans Rudolf*: Umwandlung von Lichtenergie in andere Energieformen mit Hilfe von Photoredoxreaktionen (*G. Calzaferrri* \*).

*Hauser Urs*: Synthese, spektroskopische und magnetochemische Untersuchungen an vierkernigen Chrom(III)-Komplexen (*H. U. Güdel* \*).

*Herren Fritz*: Strukturelle, elektronische und magnetische Eigenschaften einiger polynuklearer Übergangsmetallcyanide. Tieftemperaturstrukturen von Cs<sub>2</sub>MFe(CN)<sub>6</sub>, M = Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> (*A. Ludi* \*).

*Leutwyler Samuel*: Spektroskopie von Metallclustern in Überschall-Molekularstrahlen mit Tieftemperaturmatrizen (*E. Schumacher* \*).

*Meyer Gerhard*: Verteilung und Herkunft von Spuren- und Hauptelementen in aufgetrennten Mondstaubproben (*H. R. von Gunten* \*).

*Zwicky Hans Urs*: Auftrennung der Seltenen Erden durch Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie und die Spaltausbeuten von <sup>148m</sup>Pm und <sup>148g</sup>Pm bei der durch thermische Neutronen induzierten Spaltung von <sup>233</sup>U und <sup>239</sup>Pu (*H. R. von Gunten* \*).

### Institut für Organische Chemie

*Berdar François*: I. Stereochemie der Reaktion von Alkoholen mit N-Methyl-alkyl- und aryl-nitriliums Salzen. II. N-Methylnitriliumsalze als Reagentien (*R. Keese* \*).

*Friedli-Bolli Barbara*: Massenspektrometrische Untersuchungen an Carbamaten: Skelettlagerungen unter Verlust von Kohlendioxid (*U. P. Schlunegger* \*).

*Giuffredi Marco*: Beitrag zur Entwicklung eines Brechungsindex-Detektors für die Hochdruck-Säulenchromatographie (*H. Arm* \*).

*Läderach Manfred*: Synthese von Glycosylestern (*H. Pfander* \*).

*Lutstorf Max*: Eignet sich die Reduktion von  $\beta$ -Diketonen als Schlüsselreaktion zum Aufbau der Ringe B und C von Vernolepin? (*R. Scheffold* \*).

*Ruder Jean-Pierre*: Beiträge zur Chemie der Cyclooctatrien-Dicarbonsäuren (*M. Neuenschwander* \*).

*Rytz Gerhard*: Studien zur Synthese von Vitamin B<sub>12</sub>-Modellverbindungen (*R. Scheffold* \*).

*Schaltegger Alexander*: Dihydroresorcinderivate als Synthone in Naturstoffsynthesen (*R. Scheffold* \*).

*Schroeder Theodor*: Beiträge zur Synthese von Carotinoid-Inchain-Epoxiden (*H. Pfander* \*).

*Uebersax Beat*: Beiträge zur Polymerisation von Fulvenen (*M. Neuenschwander* \*).

*Walder Lorenz*: Elektrochemische Studien an porphyrinoiden Nickel- und Kobalt-Komplexen (*R. Scheffold* \*).

*Weber Andreas*: Synthese von Triäfulven- und Calicen-Vorstufen (*M. Neuenschwander* \*).

### Institut für Biochemie

*Brunisholz René*: Primärstruktur-Untersuchungen an porcinem Plasminogen (*E. E. Rickli* \*).

*Leuch Peter Georg*: Untersuchungen an isolierten Lysin-Bindungsstellen von humanem Plasminogen (*E. E. Rickli* \*).

*Wüthrich Claude*: Beiträge zur Isolierung und Charakterisierung einer Phospholipase A<sub>2</sub> aus Schafserythrozyten-Membran (*P. Zahler* \*).

### Medizinisch-chemisches Institut

*Köchli Heinz*: Eine photometrische Messmethode für die Mono-

\* = Dissertationsleiter

- aminoxidase. / Charakterisierung einer mitochondrialen Nitroreduktase (*J.P. v. Wartburg* \*).
- Meyer-Böni Monika*: Vergleichende Untersuchung über die Freisetzung granularer Enzyme aus eosinophilen und neutrophilen Pferdeleucocyten (*H. Aebi* und *P. Portmann* \*).
- Römer-Lüthi Christine*: Crosslinking-Studien an gereinigter Acetylcholinesterase aus menschlichen Erythrocyten (*U. Brodbeck* \*).
- Pharmazeutisches Institut*
- Brenneisen Rudolf*: Qualitative und quantitative Analytik der Ph. Helv. IV-Gerbstoff-Drogen insbesondere von Vaccinium myrtillus (*E. Steinegger* \*).
- Meyer-Böni Monika*: Vergleichende Untersuchungen über die Freisetzung granularer Enzyme aus eosinophilen und neutrophilen Leukozyten (*H. Aebi* \*).
- Mühlebach Stefan*: Persistente Umweltschadstoffe als Modellsubstanzen in der Pharmakokinetik am Beispiel von p,p'-DDE und 2,4,5,2',4',5'-Hexachlorobiphenyl (6-CB) (*H. Reuter* \*).
- Schorio Xaver Hansjörg*: Zur Pharmakognosie von *Cathe edulis* FORSK. Unter besonderer Berücksichtigung der ZNS-aktiven Phenylalkylamine (*E. Steinegger* \*).
- Tobler Bernhard*: Medikamentenabgabe und Beratungsnachfrage in der Apotheke (*Th. Abelin* \*).
- Wittwer-Scheurer Beat*: Selbstbehandlung banaler Erkrankungen bei Bediensteten öffentlicher Betriebe (*Th. Abelin* \*).
- Zysset Thomas*: Increased systemic availability of drugs during acute ethanol intoxication. Studies with mephenytoin in the dog (*E. Steinegger* \*).

#### *Theodor-Kocher-Institut*

- Leuenberger Sandro*: Untersuchungen über das Verhalten und die Lokalisierung des mit der Plasmamembran menschlicher Blutplättchen vergesellschafteten Actins (*E.F. Lüscher* \*).

### Universität de Fribourg

#### *Institut de Chimie Inorganique et Analytique*

- Belser Peter*: Rutheniumkomplexe mit zweizähligen Stickstoffliganden (*A. von Zelewsky* \*).
- Lottaz Alois*: Zeitabhängige Prozesse in photogalvanischen Zellen (*A. von Zelewsky* \*).
- Schaller Daniel*: Etude de la Formation de Complexes Métalliques avec des Ligands Radicalaires Dérivés de Quinones, Diones et Polycétone (*A. von Zelewsky* \*).

#### *Institut de Chimie Physique*

- Dupasquier Dominique*: Tentative de simplification des calculs de l'énergie et de la répartition électronique des hydrocarbures dans le cadre de la méthode de mésométrie et d'une méthode quantique semi-classique. Cyanation anodique du naphthalène (*O. Klement* \*).
- De Reyff Christophe*: De l'existence de bases réduites et d'invariants d'ordre supérieur en Méthode de Mésométrie. Variation de l'énergie et de la répartition électronique des Hydrocarbures en fonction des distances interatomiques (*O. Klement* \*).

#### *Institut de Chimie physiologique*

- Jacot-Descombes Michel*: Etude de l'activité insulinothèque de la muqueuse intestinale de veau (*P. Portmann* \*).
- Marchon Pierre*: Synthèse et étude de protéinoïdes contenant tous les acides aminés essentiels à l'homme (*J. Mauron* \*).
- Perriard Francois*: Contribution à l'étude de la structure de la phosphatase alcaline intestinale de veau (*P. Portmann* \*).
- Walpen Jean-Claude*: Etude d'un glycopeptide riche en pentoses isolé de la muqueuse intestinale de lapin (*P. Portmann* \*).

### Université de Genève

#### *Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée*

- Simmler Franziska*: Dosage du Zinc dans le Serum par Dilution

Isotopique Substoichiométrique (*W. Haerdi* \*).

- Spoerri Micheline*: Etude et Mise au point des Electrodes Potentiométrique et Amperométrique pour la Détermination du CO<sub>2</sub> (*W. Haerdi* \*).

#### *Département de Chimie Organique*

- Combremont Jean-Jacques*: Etudes Cristallographiques et Conformationnelles de Sulfoniums et de Sulfimides Cycliques (*R. Gerdil* \*).
- De Los Heros Viktor*: Etude de l'addition des carbènes aux norbornadiènes et la transposition de leurs adduits (*C.W. Jefford* \*).

#### *Département de Chimie Physique*

- Balestra Claudio*: Etude expérimentale d'un nouveau centre colore dans du CaF<sub>2</sub>: Y et construction d'un nouveau spectromètre ENDOR (*H. Bill* \*).
- Blanc Pierre Alain*: Etude par spectrométrie de masse d'une série de dérivés bifonctionnels aliphatiques (*A. Buchs* \*).
- Farage Vincent*: Contribution à l'étude des réactions chimiques oscillantes (Réaction du type Belousov-Zhabotinskii) (*D. Janjic* \*).
- Giezendanner Daniel*: Automation d'un spectromètre à impulsions et son application à l'étude de la structure fine des raies d'absorption en résonance quadripolaire nucléaire (*E.A.C. Lucken* \*).

#### *Département de Biochimie*

- Bianco Marie-Antoinette*: Fraction Acido-Soluble et Insoluble du Collagène de la Paroi Veineuse. (bovine) Caractérisations Biochimiques et Génétiques. Etude préliminaire du collagène de veines variqueuses humaines. (*J.-P. Bargetzi* \*).
- Chaponnier Christine*: Cytoskeletal and Contractile Function of Actin in Nommuscle Cells (*B.W. Fulpius* \*).
- Juillerat Marcel Alexandre*: Synthèse en phase solide et par condensation de fragments d'un tritriacontapeptide: segment du site actif présumé des toxines létales du venin de Naja naja philippinensis (*J.-P. Bargetzi* \*).
- Salamin Albin*: Etude des Propriétés du Système de Transport du Phosphate Inorganique dans le Nerf vague et les Synaptosomes du Cortex Cérébral chez le Lapin (*J. Deshusses* \*).
- Vadas Lucien*: Un Collagène Acido-Soluble de la Veine Saphène de Veau: Purification et quelques Propriétés Physicochimiques (*J.-P. Bargetzi* \*).

#### *Laboratoires de Chimie Pharmaceutique et de Chimie Organique Propédeutique*

- Eder Hans*: Synthèse et propriétés de nouveaux types de sucres soufrés (*J.M.J. Tronchet* \*).
- Gentile Bernhard*: Des sucres carbonylés conjugués et spirosucres: de leurs synthèses, réarrangements et propriétés antitumorales, et de la régio- et stéréosélectivité de réactions (*J.M.J. Tronchet* \*).

### Université de Lausanne

#### *Institut de Chimie Minérale et Analytique*

- Favez Roland*: Structure et dynamique de complexes platine(II)-phosphine tertiaire (*R. Roulet* \*).
- Meyer Félix K.*: Etude des mécanismes d'échange de solvant sur des cations métalliques paramagnétiques par <sup>1</sup>H-RMN sous haute pression (*A.E. Merbach* \*).
- Narbel Philippe*: Synthèse et structure de complexes carbonylés de métaux de transition avec des polyoléfinés bicycliques (*R. Roulet* \*).
- Nguyen Thuy H.*: Structure et réactivité de complexes de fer carbonyle avec deux éthers insaturés (*R. Roulet* \*).

#### *Institut de Chimie Organique*

- Benathan Messod*: Contribution à l'analyse quantitative des mélanines (*H. Wyler* \*).

*Berner Daniel*: Migrations de groupes électronégatifs en milieu superacide (*H. Dahn*\*).

*Carrupt Pierre-Alain*: Interaction entre chromophores non-conjugués. Synthèse d'anthracyclinones (*P. Vogel*\*).

*Florey André*: Tétrakis(méthylène)-2,3,5,6-oxa-7-norbornane et tétrakis(méthylène)-2,3,5,6-norbornane (*P. Vogel*\*).

*Nguyen-Tran Thi Huong*: Solvolysse des  $\alpha$ -halocétones, des  $\alpha$ -sulfonyloxycétones et des  $\alpha$ -diazocétones (*H. Dahn*\*).

*Schneider Philippe*: Die Metallierung des Phenyl-Cyclopropan sowie einiger ausgewählter Sauerstoff- und Stickstoff-Heterocyclen: Der Einfluss geometrischer und konjugativer Faktoren auf die Protonenbeweglichkeit (*M. Schlosser*\*).

*Sonney Jean-Marie*: Interactions entre chromophores non conjugués: Le chromophore s-cis-butadiène homoconjugué un ion carbénium (*P. Vogel*\*).

#### *Ecole de Pharmacie*

*Pannatier André*: La peau comme organe de biotransformation: O-désalkylation et hydrolyse enzymatiques de substrats exogènes in vitro (*B. Testa*\*).

#### *Institut de Biochimie*

*Buchmüller Yolande*: L'activation des macrophages murins in vitro: Mécanismes et effets (*J. Mauël*\*).

*Gross Nicole*: Etude des antigènes de surface des cellules lymphoïdes humaines (*C. Bron*\*).

*Kuhn Lukas*: Role of secretory component, a secreted glycoprotein, in the specific uptake of IgA dimer by epithelial cells (*J. P. Kraehenbuhl*\*).

### **Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne**

#### *Institut de Chimie Physique*

*Tecon Pierre*: La fragmentation des alcènes en spectrométrie de masse (*T. Gäumann*\*).

#### *Institut de génie chimique*

*Comminellis Christos*: Etude d'un procédé pour la perfluoruration électrochimique du fluorure de l'acide n-octanesulfonique dans l'acide fluorhydrique liquide (*E. Plattner*\*).

*Symniotis Eugenia*: L'augmentation du transfert de matière dans un réacteur électrochimique agité par un gaz (*P. Javet*\*).

### **Université de Neuchâtel**

#### *Institut de Chimie*

*Humbert Bernhard*: Etude expérimentale sur des sujets humains de l'absorption, du métabolisme et de l'élimination du trichloréthylène et du 1,1,1-trichloréthane (*A. Jacot-Guillarmod*\*).

*Nicollier Gilles*: Isolement, identification et quelques synthèses de composés de la mousse de chêne (*Evernia prunastri* [L.] [Ach.]) (*R. Tabacchi*\*).

### **Universität Zürich**

#### *Anorganisch-Chemisches Institut*

*Wild René*: Chemischer Transport in einer Wasserstoff-Niederdruckentladung: Darstellung und Eigenschaften von amorphem Phosphor (*H. R. Oswald* und *S. Vepřek*\*).

*Wirz Erwin*: Nitridierung von Niob, Titan und Molybdän in einem nichtisothermen Stickstoffplasma (*H. R. Oswald* und *S. Vepřek*\*).

#### *Organisch-Chemisches Institut*

*Baumann Bruno Claude*: Automerisierung von 1,3,5,5-Tetramethylcyclohexa-1,3-dien. Experiment und Simulation (*A. S. Dreiding*\*).

*Bruhn Jens*: I. Die Cope-Umlagerung als Prinzip einer repetierbaren Ringerweiterung. II. Claisen-Umlagerung von 2-Propinyl-(3-pyridyl)äthern und 3-Allyloxy-pyridinen (*H.*

*Schmid* und *H.-J. Hansen*\*).

*Cadosch Herbert*: Struktur und Eigenschaften von Carotinoid-5,8-epoxiden (Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin) (*C. H. Eugster*\*).

*Eschenmoser Walter*: Synthese und absolute Konfiguration von optisch aktiven 5,6-Epoxy- und 5,6-Dihydroxy-carotinoiden (*C. H. Eugster*\*).

*Hauffe Suzanne*: Beiträge zur Biosynthese des Iridodials, Coccinellins und Cantharidins (*H. Schmid*\*).

*Lukac Josef*: I. Dienol-Benzol-Umlagerungen von 2'-Propinylcyclohexadienolen. II. Reaktionen zum Abfangen der valenzpolaromeren Keten-Form mesoionischer Verbindungen (*H. Schmid*\*).

*Meier Hansrudolf*: I. Synthese neuer Heterocyclen durch intramolekulare 1,3-dipolare Cycloadditionen von photolytisch und thermolytisch erzeugten Diarylnitriliminen. II. Zum Mechanismus der Photolyse von 3-(t-Butyl)-4-phenylsydnon (*H. Schmid*\*).

*Pürro Serge*: I. Rh(I)-katalysierte Umlagerungen von 3,4-Diacycloxy-1,5-hexadiinen zu (E)-4-Acyloxymethyliden-2-cyclopenten-1-ionen. II. Umlagerungen sterisch gehinderter Phenyl-(2'-propinyl)äther und entsprechender 2,5-Cyclohexadienone (*H. Schmid*\*).

*Roessler Felix*: Massenspektrometrische Fragmentierungsmechanismen. Isolierung und Strukturaufklärung von Pyrrolidinalkaloiden (*M. Hesse*\*).

*Siegfried Marc André*: Synthese isochinolinalkaloid-ähnlicher Verbindungen (*A. S. Dreiding*\*).

*Schwotzer Willi*: <sup>15</sup>N-Kernresonanz-Spektroskopie organischer Verbindungen. Instrumentelle und strukturchemische Beiträge (*W. v. Philipsborn*\*).

*Stegmann Werner*: I. Cycloadditionen von Benzonitril-isopropylid an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen. II. Synthese und photochemisches Verhalten optisch aktiver 3-Phenyl-2H-azirine (*H. Schmid*\*).

*Stephanou Euripides G.*: Ringerweiterungsreaktionen an Aminolactamen (*H. Schmid* und *M. Hesse*\*).

*Süess Hans*: Stereospezifische massenspektrometrische Fragmentierungen von bifunktionellen Cyclohexan-Derivaten (*M. Hesse*\*).

*Venakis Thomas J.*: Zur Kenntnis der roten Täublingsfarbstoffe (Russpiperidin-s,,) (*C. H. Eugster*\*).

#### *Physikalisch-Chemisches Institut*

*Bernhard Hans*: Kinetische Untersuchungen zur Triplett-Triplett-Annihilation an der verzögerten Fluoreszenz von Pyren in flüssigen Lösungen (*H. Fischer*\*).

*Iseli Max Heinz*: Zur Beschreibung der elektronischen Struktur, insbesondere der optischen Aktivität, von Oligopeptiden (*G. Wagnière*\*).

*Kaiser Tony*: Zur Photochemie aliphatischer Carbonsäuren und Ester in Lösung (*H. Fischer*\*).

*Roduner Emil*: On the Liquid Phase Chemistry of the Light Hydrogen Isotope Muonium (*H. Fischer*\*).

#### *Biochemisches Institut*

*Kissling Margrit Maria*: Aminosäuresequenz von Metallothionein aus der Leber des Menschen (*J. H. R. Kägi*\*).

*Lubini Ditmar Guido Emilio*: Parakatalytische Modifikation der Fructose-1,6-Bisphosphat-Aldolase (*P. Christen*\*).

#### *Institut für Molekularbiologie II*

*Müller Fritz*: Sequenzanalysen an tRNA-Genen aus dem Frosch *Xenopus laevis* (*S. Clarkson*\*).

#### *Pharmakologisches Institut*

*Vannetti-Vaney Raymonde*: Determination de l'acetylcholine et de la choline à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse. Applications dans les cerveaux de souris, de rats et de fourmis (*P. W. Waser*\*).

## Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

### Laboratorium für anorganische Chemie

- Aeschbach Friedrich*: Vergleich des Induktiv gekoppelten Argonplasmas mit Flammen als Atomreservoir in der spektrochemischen Elementaranalyse (*B. Magyar\**).
- Bracher Gustav*: Die Herstellung der Reaktivität von Platin-Hydrid-Verbindungen (*L.M. Venanzi\**).
- Holderegger Rolf*: 5fach koordinierte Komplexe von Eisen und Ruthenium mit einem Bidentaten, trans-überbrückenden Phosphin-Liganden (*L.M. Venanzi\**).
- Kunz Werner Roland*: Strukturuntersuchung an Quecksilberkomplexen mittels NMR-, Röntgenstruktur- und MO-Methoden (*L.M. Venanzi\**).
- Motschi Herbert*: Synthese und mehrfache Kernresonanzstudien an metall-organischen Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen. Der NMR-Transeinfluss (*L.M. Venanzi\**).
- Tinner Ursula*: Stereochemische Untersuchungen an optisch aktiven Co(III)-Komplexen mit prochiralen Liganden (*W. Marty\**).

### Laboratorium für Organische Chemie

- Bernet Bruno*: Herstellung von pentasubstituierten Cyclopentan- und Cyclohexanderivaten aus Monosacchariden (*A. Vasella\**).
- Bonetti Marco*: Untersuchung der Synthese von Macroliden (*A. Eschenmoser\**).
- Buchs Peter*: 2,6-Dioxa-tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan. Ein neuartiges Diheteroadamantan-Isomeres (*O. Jeger\**).
- Crass Gerhard*: Neue chirale Hilfsstoffe für die asymmetrische Synthese mit lithium-organischen Verbindungen (*D. Seebach\**).
- Damm Lorenz Gustav*: Stereochemische Untersuchungen an Enaminen und N,O-Ketenacetalen (*A. Eschenmoser\**).
- Ernst Beat*: Neuartige, tricyclische Kohlenwasserstoffe der C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub>- und C<sub>12</sub>-Reihe (*O. Jeger\**).
- Etter Rolf*: Derivate der Chlorophyll-Reihe (*A. Eschenmoser\**).
- Frei Bruno*: Zur Photochemie konjugierter  $\gamma,\delta$ -Epoxy-en-carbonyl-Verbindungen der Jonon-Reihe: Cycloelimierung versus selektive C—C-Oxiranspaltung (*O. Jeger\**).
- Hasler Heinz*: Neue Aspekte der Biosynthese von Pleuromutilin (*D. Arigoni\**).
- Hotz Peter Carl*: Untersuchung eines Multienzymkomplexes: Die Fettsäuresynthetase aus Schweineleber (*H. Dutler\**).
- Kümin Albin Walter*: Zur räumlichen Struktur und Reaktivität von O,N-Ketenacetalen (*A. Eschenmoser\**).
- Künzler Peter*:
1. Michael-Addition von Thiocarbonsäureestern; Anwendung bei der Synthese von ( $\pm$ )-Jasminketolacton.
  2. Anwendung der Dilithiumverbindungen von Alkensäuren bei der Synthese der ( $\pm$ )-Phoracantholide J, K, O und M (*H. Gerlach\**).
- Kupfer Ernst*: Über die Aspochalasine A, B, C und D (*W. Keller\**).
- Lehr Friedrich*: Doppelte Deprotonierung von Nitroalkanen (*D. Seebach\**).
- Meyer Norbert*: Versuche zur Herstellung von Alkohol d<sup>1</sup>- und d<sup>3</sup>-Reagenzien (*D. Seebach\**).
- Osswald Hans Franz*: Beitrag zur Entwicklung ionenselektiver Durchfluss-Flüssigmembranelektroden für die Bestimmung von Natrium-, Kalium-, Calcium- und Chlorid-Ionen in Vollblut (*W. Simon\**).
- Pfenninger Johannes*: Beiträge zur Partialsynthese von Quassin (*O. Jeger\**).
- Rasetti Vittorio*: Synthese eines Nickel(II)-A<sup>18,19</sup>-dehydrocorrinats und eines Isobakteriochlorins (*A. Eschenmoser\**).
- Schellenberg Kurt Heinrich*: Einsatz ungeladener, nicht makrozyklischer Ionophore vom Typ der 3,6-Dioxa-korksäure-diamide in der Flüssig-Flüssig-Chromatographie (*W. Simon\**).
- Schmid Rudolf*: Zur Frage der Wechselwirkung zwischen Cycloalkylgruppen und elektronenreichen Zentren (*K. Müller\**).
- Schmid-Baumberger Ruth*: Über das chemische Verhalten aliphatischer Epoxide bei der anodischen Oxidation (*K. Müller*).

### Laboratorium für Biochemie

- Biber Jürg*: Untersuchung des Natrium-abhängigen D-Glukosetransportes in der intestinalen Bürstensaummembran; die Rolle von Thiolgruppen (*G. Semenza\**).
- Guyer Walter*: Konformation und molekulare Verteilung von Lipiden in monomerer Form, Mizellen oder Bilayers (*G. Semenza\**).
- Toggenburger Gerhard*: High affinity phlorizin binding to the small intestinal Na<sup>+</sup>, D-glucose carrier (*G. Semenza\**).

### Technisch-Chemisches Laboratorium

- Allio Angelo*: Optisch aktive Polyvinylketone: Synthese und quantitative Bestimmung der Stereoregularität; Beziehungen zwischen optischer Aktivität und Stereoregularität (*P. Pino\**).
- Brunner Robert O.*: Die Entwicklung einer Apparatur zur Messung lokaler Geschwindigkeiten in turbulenter stratifizierter Zweiphasenströmung mit Laser-Doppler-Anemometrie (*S. Hartland\**).
- Bürli Martin*: Überprüfung einer neuen Methode zur Voraussage des Wärmeüberganges in Rührkesseln (*J.R. Bourne\**).
- Cettou Philippe*: Préparation de bromate et d'oxyde de propylène par électrolyse de bromure dans la cellule «Swiss Roll» (*N. Ibl\**).
- Feichtinger Alfred*: Gleichgewichte und Kinetik der Einlagerung von Aluminiumchlorid und Eisenchlorid in Graphit (*W. Richarz\**).
- Geisser Heinz*: Reduzierende Chlorierung von Aktivtonerde (*W. Richarz\**).
- Klaus Alfred*: Polyvinylketone: Untersuchung der Konformation in Lösung (*P. Pino\**).
- Mauderli Alex M.*: Computer-Aided Process Scheduling and Production Planning for Multi-Purpose Batch Chemical Plants (*D. W.T. Rippin\**).
- Meister Daniel*: Entwurf und Charakterisierung einer mehrstufigen, gerührten Kolonne als Gasabsorber und Fermenter (*J.R. Bourne\**).
- Müller Armin*: Einfluss der Ligand- und Olefinstruktur auf das Diastereomerengleichgewicht in Platin(II)-Olefin-Komplexen (*P. Pino\**).
- Müller Felix R.*: Die Anwendung approximativer Modelle der physikalischen Eigenschaften bei der Simulation von Mehrkomponenten-Destillationskolonnen (*D. W.T. Rippin\**).
- New Marc*: Bestimmung intrapartikulärer Gaskoeffizienten (*W. Richarz\**).
- Overney Gonzague*: Über den aeroben Abbau von Dicarboxyazobenzol durch ein Flavobacterium sp. (*H. Zollinger\**).
- Rosinelli Luca R.*: Zur Kinetik der Druckhydrolyse von Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäure (*W. Richarz\**).
- Rucht Gianni*: Über Methoden zur Ermittlung des volumetrischen Sauerstoffdurchgangskoeffizienten in wässrigen Medien (*J.R. Bourne\**).
- Rutishauser Niklaus*: Abwässer der Zellstoffbleiche: Charakterisierung und Behandlung (*J.R. Bourne\**).
- Sadlowski Jürgen*: Rechnergestützte Reparatur- und Wartungsstrategien zur Optimierung der Wirtschaftlichkeit von Chemieanlagen (*D. W.T. Rippin\**).
- Santos Antonio M.*: Quantitative Dynamic Modelling of a Continuous Stirred Reactor (*D. W.T. Rippin\**).
- Schifferli Christoph*: Ein integriertes rechnergesteuertes System zur Datenerfassung, Versuchsplanung und -Durchführung für die chemische Prozessentwicklung (*D. W.T. Rippin\**).
- Schwarz Wolfgang*: Untersuchung des Reaktionsmechanismus der homolytischen Dediazonierung von p-Chlorbenzoldiazoniumtetrafluoroborat in schwach alkalischer wässriger Lösung (*H. Zollinger\**).
- Sigg Rolf H.*: Beiträge zur Interpretation spektroskopischer Eigenschaften des Tyrosylrests: I) Die Konformation von Cooligopeptiden von Tyrosin und Glycin in Lösung; II) Der Effekt der Mikro-Umgebung auf die Reaktivität an Tyrosylresten in Lysozym (*P.L. Luisi\**).

*Laboratorium für Physikalische Chemie*

*Gremlich Hans-Ulrich*: Über das  $(\text{CCl}_3^+ - \text{Cl}^-)$ -Ionenpaar und das  $\text{CCl}_2$ -Radikal (*Hs. H. Günthard\**).

*Griesser Hans Jörg*: Strahlende und strahlungslose Prozesse aus elektronisch angeregten Zuständen: Azulen und (18)-Annulen (*U. P. Wild\**).

*Huber Peter*: I. IEATR-Matrixspektroskopie. II. Konformerengleichgewichte in Matrizen (*Hs. H. Günthard\**).

*Rihak Pavel*: Raman- und Infrarot-Spektroskopie von Cholin und Lecithin (*Hs. H. Günthard\**).

*Institut für Lebensmittelwissenschaft*

*Mörmann-Buchmann Jeanette*: Untersuchung des oralen Stärkeabbaus und der Acidogenität von Stärke (*H. Neukom\**).

*Seltmann Albrecht*: Untersuchungen über flüchtige Komponenten von Weizen und Weizenmehlen (*H. Neukom\**).

*Strahm Andreas*: Hydroxyprolin-galactosid als Strukturkomponente eines Arabinogalaktan-peptides aus Weizenmehl (*H. Neukom\**).

*Villetta Jean-Claude*: Untersuchung der Kolloide von Traubensaft und Weinen (*H. Neukom\**).

*Wylter Robert*: Bildung und Eigenschaften von Stärkekomplexen mit ausgewählten Aromastoffen (*J. Solms\**).

*Institut für Molekularbiologie und Biophysik*

*Bösch Christoph*: Konformationsstudien am Polypeptidhormon Glucagon mittels hochauflösender Kernresonanz-Spektroskopie in wässriger Lösung und an einer hydrophob/hydrophilen Grenzfläche (*K. Wüthrich\**).

*Civelli Olivier*: Contribution à l'étude du rôle biologique des protéines de complexes ribonucléoprotéique messagers (*K. Scherrer\**).

*Fischli Walter*: Photoaffinitäts-Markierungsstudien am Modellsystem Z-Ala-Ala-Pap-OH/ $\alpha$ -Chymotrypsin (*R. Schwyzer\**).

*Pugatsch Thea*: Isolierung und Charakterisierung der Restriktionsendonuklease Bst PI aus *B. stearothermophilus* ATCC 12980 (*H. Zuber\**).

*Richarz René*:  $^{13}\text{C}$  Kernresonanzstudien an kleinen Modellpeptiden sowie am basischen pankreatischen Trypsin Inhibitor und seinem Komplex mit Proteasen (*K. Wüthrich\**).

*Thanei Peter*: Beitrag zur Chemie der Aminosäuren und Peptide (*R. Schwyzer\**).

*Pharmazeutisches Institut*

*Schwendener Reto*: Liposomes as Potential Drug Carriers: Binding and Incorporation Studies with the Neuroleptic Drug Chlorpromazine (*H. G. Weder\**).

*Villiger Thomas*: Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen der chemischen Konstitution und der lokalanästhetischen Wirkung bei metasubstituierten Benzoesäure-diäthylaminoäthylestern (*X. Perlia\**).

*Wegmann Helen*: 1. Teil: Untersuchung eines unbekanntes Metaboliten im Urin eines Patienten mit endogener Depression. 2. Teil: Analytik des Tryptophans und seiner Metabolite im Hinblick auf Stoffwechselabklärungen mit stabilen Isotopen (*X. Perlia\**).

*Institut für Toxikologie*

*Jaggi Walter*: Die kovalente Bindung von Oestrogenen und Aflatoxinderivaten an DNS; ein Beitrag zur Untersuchung von schwachen chemischen Karzinogenen (*Ch. Schlatter\**).

*Ramstein Heinz*: Mykotoxinbildung bei Schimmelpilzen der Gattung Eurotium (*Ch. Schlatter\**).

*Viviani Andreas Johannes*: Einfluss von Enzymen des Stoffwechsels auf die kovalente Bindung von Benz(a)pyren an Rattenleber-DNS (*Ch. Schlatter\**).

*Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG)*

*Kummert Robert*: Die Oberflächenkomplexbildung von organischen Säuren mit Gamma-Aluminiumoxid und ihre Bedeutung für natürliche Gewässer (*W. Stumm\**).

*Matter-Müller Christine A.*: Sorptions- und Stoffaustauschprozesse refraktärer organischer Leitsubstanzen in einer Belebtschlammanlage (*W. Stumm\**).

*Sigg Laura Maria*: Die Wechselwirkung von Anionen und schwachen Säuren mit  $\alpha$ -FeOOH (Goethit) in wässriger Lösung (*W. Stumm\**).

*Tschopp Jürg*: Die Verunreinigung der Seen mit Schwermetallen; Modelle für die Regulierung der Metallkonzentrationen (*W. Stumm\**).

# Praxis, Technik

## Chemische Reaktionstechnik

Die Arbeitsgruppe «Chemische Reaktionstechnik» der Fachgruppe für Verfahrens- und Chemieingenieur-Technik des Schweizerischen Ingenieur- und Architektenvereins führte am 2. November 1979 im Kongress-Zentrum der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG unter der Leitung von Prof. Dr. W. Richarz eine Tagung durch mit dem Thema

### Experimentelle Bestimmung der Reaktionskinetik.

Die Ermittlung der Reaktionskinetik (Mikrokinetik) ist erfahrungsgemäss eines der Hauptprobleme für die Reaktor-Dimensionierung. Aus den verschiedenen Vorträgen und Diskussionsvoten ging hervor, dass dies vor allem bei schnellen Reaktionen grosse Schwierigkeiten bereitet. Die Bestimmung der Reaktions-Geschwindigkeits-Gleichung für heterogene Reaktionen im kinetisch kontrollierten Bereich kann durch den Einsatz von reaktions-kalorimetrischen Methoden sehr erleichtert werden; zum gleichen Zweck wurde auch die Technik der gradientenlosen Reaktoren in jüngster Zeit stark erweitert.

In acht Referaten wurden verschiedene Aspekte der experimentellen Bestimmung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und der Konzentration der Reaktanden diskutiert. 5 der Referate werden in dieser und in der nächsten Nummer der *Chimia* publiziert werden.

W. Richarz

## Untersuchung der Cobalt-Bromid-katalysierten Autoxidation von p-Chlortoluol



J. Beyrich\*  
Ciba-Geigy AG, Basel



W. Regenass\*  
Ciba-Geigy AG, Basel



W. Richarz\*\*  
Techn. Chem. Labor ETH, Zürich

### Abstract

The influence of various reaction parameters on the autoxidation of p-chlorotoluene in acetic acid with molecular oxygen in the presence of cobalt-acetate-sodium bromide catalysts has been studied.

Three independent methods of following the course of the reaction were used simultaneously. The decrease in concentration of the reactants and the formation of products were determined by gas chromatography. The amount of oxygen consumed and the rate of heat evolution were continuously monitored.

The measured reaction rates varied through complete inhibition,

quasi zero order, quasi first order, to sharp and repeated reaction peaks depending on the ratio of catalyst to educt employed. The sudden appearance of reaction rate maxima is due to co-oxidation of p-chlorotoluene and reaction products.

### 1. Einleitung

Die Autoxidation von Alkylaromaten mit Sauerstoff in flüssiger Phase zu Carbonyl- und Carboxyl-Verbindungen hat seit Jahrzehnten grosse wirtschaftliche Bedeutung und war demzufolge Gegenstand vieler wissenschaftlicher Untersuchungen. Es ist deshalb erstaunlich, in welchem Ausmass noch offene Fragen bei der Deutung des Reaktionsablaufes bestehen, vor allem bei fortgeschrittenem Umsatz. Aufgrund der vorliegen-

\* Dipl. Ing. J. Beyrich und Dr. W. Regenass, Ciba-Geigy Werke Schweizerhalle AG, CH-4133 Schweizerhalle

\*\* Prof. Dr. W. Richarz, Techn. Chem. Labor, Eidg. Technische Hochschule, Universitätstrasse 6, CH-8006 Zürich

den Literaturdaten ist es nicht möglich Reaktionsmodelle zu formulieren, die eine Vorausberechnung des Reaktionsablaufes gestatten [1, 2].

Wir haben den Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Autoxidation von p-Chlortoluol in Eisessig in Gegenwart eines Katalysators und Promotors untersucht. Drei unabhängige Methoden zur Verfolgung des Reaktionsablaufes wurden simultan eingesetzt: Die Konzentrationsabnahme des Eduktes wurde durch Gaschromatographie von Proben verfolgt, die aufgenommene O<sub>2</sub>-Menge und die momentane thermische Reaktionsleistung wurden kontinuierlich aufgezeichnet. Unter bestimmten Verhältnissen von Katalysator- und Edukt-Konzentration wurden scharfe, zum Teil repetitive Maxima der Reaktionsgeschwindigkeit gemessen, die unseres Wissens bisher noch nicht in der Literatur beschrieben sind.

Bei diesen Untersuchungen hat sich die Wärmeflusskalorimetrie [3] als aussagefähige thermische Methode erwiesen.

**2. Experimentelles**

Das Schema der Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Die Versuche wurden absatzweise in wasserfreier Essigsäure durchgeführt.

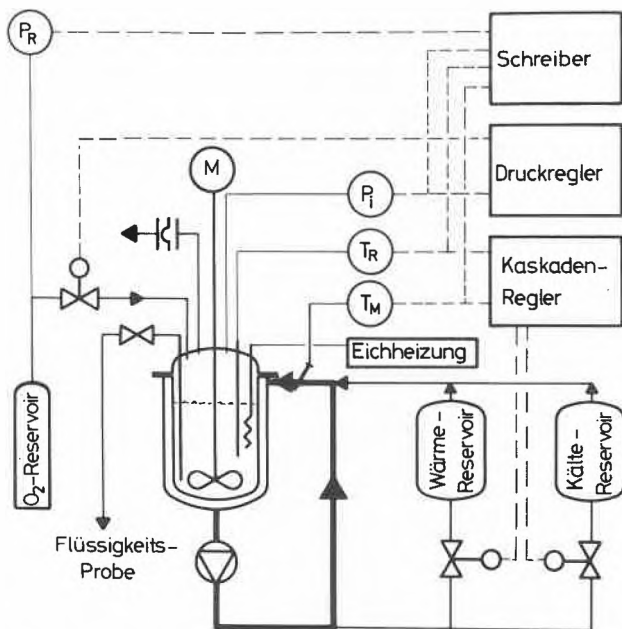


Abb. 1: Schema der Messanlage

In einem typischen Experiment wurden p-Chlortoluol, Co(OAc)<sub>2</sub> × 4H<sub>2</sub>O und NaBr in Eisessig gelöst und in reiner Sauerstoffatmosphäre unter intensivem Begasen mit einem selbstansaugenden Begasungsrührer mit einem Gradienten von 40°C/h von 20 auf 80°C aufgeheizt. Bei einem konstanten Überdruck von 1 bar und der Innentemperatur von 80°C wurde die Reaktion isobar und isotherm durchgeführt. Der durch die Reaktion

verbrauchte Sauerstoff wurde kontinuierlich in den Reaktor nachgeführt. Alle produktberührten Teile der Apparatur waren aus Glas oder Teflon hergestellt.

**3. Ergebnisse**

Da mechanistische Modelle zur Zeit noch fehlen und der Reaktionsablauf unter gewissen Reaktionsbedingungen ausserordentlich komplex ist, halten wir eine graphische Darstellung der Ergebnisse für das geeignete Mittel. Aufgezeichnet sind die momentane Wärmeleistung in relativen Einheiten, die aufgenommene Sauerstoffmenge und, soweit gemessen, die Konzentration des p-Chlortoluols, ferner die Reaktionstemperatur.

**3.1 Einfluss der Edukt-Konzentration bei konstanter Katalysator-Konzentration**

In zwei Versuchsreihen wurde der Einfluss der p-Chlortoluol-Konzentration bei zwei Katalysator-Konzentrationen untersucht. Im ersten Fall, bei einer Katalysator-Konzentration von 0,05 mol/ltr Co-Acetat und 0,05 mol/ltr NaBr, also einem Molverhältnis von Co : Br = 1 : 1, wurde die p-Chlortoluol-Konzentration von 0,25 bis 2,0 mol/ltr variiert. In der zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Edukt-Konzentration im Bereich von 0,5 bis 2,5 mol/ltr und einer Katalysator-Konzentration von 0,1 mol/ltr [Co<sup>II</sup>], bei einem molaren Verhältnis von Co-Acetat : NaBr = 1 : 2 untersucht.

Die Ergebnisse beider Versuchsreihen sind in den Abb. 2 und 3 wiedergegeben.

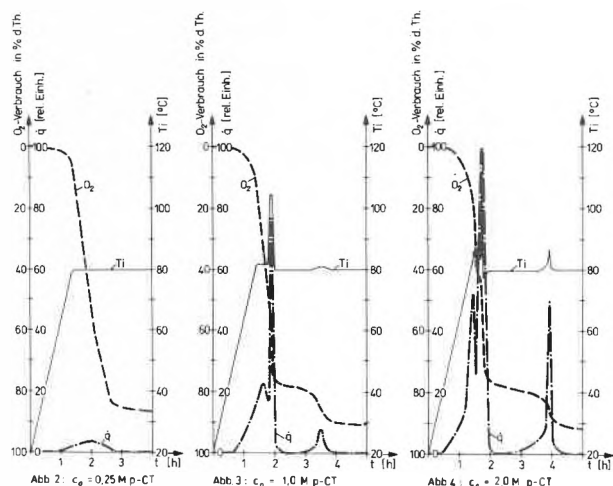


Abb. 2: Einfluss der Edukt-Konzentration bei konstanter Katalysator-Konzentration (0,05 M Co[OAc]<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 0,05 NaBr)

In Gegenwart der niedrigen Katalysator-Konzentration treten mit steigender Edukt-Konzentration statt eines monotonen Reaktionsablaufes sprunghafte Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit auf, die mit der Änderung der Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit und der raschen Abnahme der p-Chlortoluol-Kon-

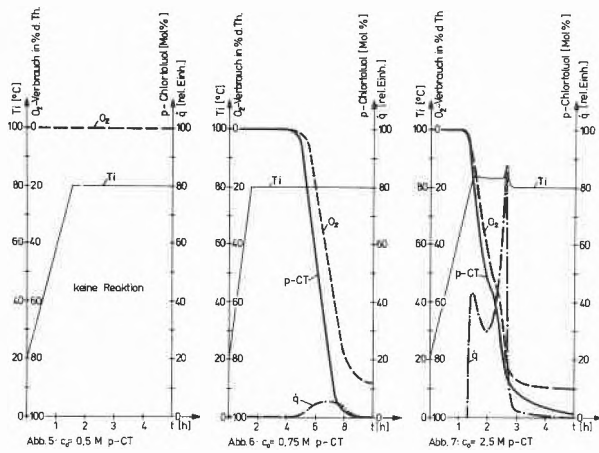


Abb. 3: Einfluss der Edukt-Konzentration bei konstanter Katalysator-Konzentration ( $0,1 \text{ M Co[OAc]}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $0,2 \text{ M NaBr}$ )

zentrations korrespondieren. Bei der höheren Katalysator-Konzentration wird die Reaktion mit einem Edukt-Gehalt von  $0,5 \text{ mol/ltr}$  vollständig inhibiert und mit  $0,75 \text{ mol/ltr}$  ein Reaktionsverlauf ähnlich nullter Ordnung gemessen.

Erst bei einer Anfangskonzentration von  $2,5 \text{ mol/ltr}$  Edukt treten wieder die sprunghaften Geschwindigkeitsänderungen auf.

### 3.2 Einfluss der Katalysator-Konzentration

Bei konstanter Katalysator-Zusammensetzung  $\text{Co(OAc)}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O/NaBr} = 1:1$  und einer konstanten Edukt-Konzentration von  $0,5 \text{ mol/ltr}$  ändert sich der zeitliche Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Katalysator-Konzentration. Im untersuchten Bereich von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  bis  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/ltr [Co}^{II}]$  treten bei tiefen Konzentrationen repetitive Geschwindigkeitsmaxima auf, während bei höheren Gehalten Reaktionsverläufe quasi nullter und quasi erster Ordnung gemessen werden. Diese Ergebnisse sind in der Abb. 4 dargestellt.

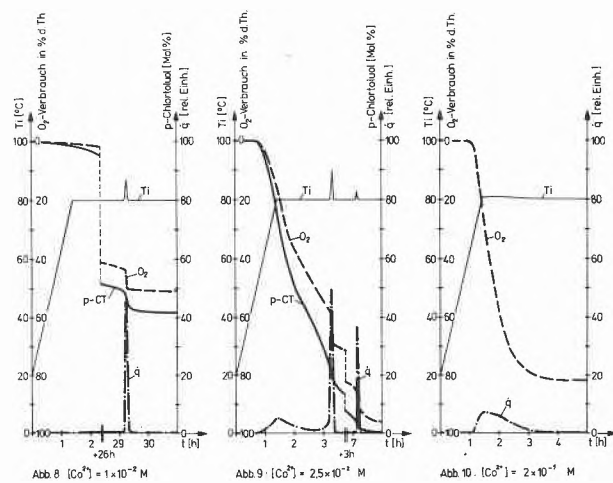


Abb. 4 Einfluss der Katalysator-Konzentration bei konstanter p-CT-Konzentration ( $0,5 \text{ M p-CT}$ ,  $\text{Co[OAc]}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} : \text{NaBr} = 1:1$ )

### 3.3 Einfluss der Reaktionstemperatur und des Sauerstoffpartialdrucks

Mit steigender Reaktionstemperatur wird im Bereich von  $70$  bis  $90^\circ\text{C}$  die Reaktionsgeschwindigkeit pro  $10^\circ\text{C}$  ungefähr verdoppelt, siehe Abb. 5.

Die Änderung des Sauerstoffpartialdruckes im Bereich von  $500$  bis  $2000 \text{ Torr}$  bei einer Reaktionstemperatur von  $80^\circ\text{C}$  erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit nur sehr wenig.

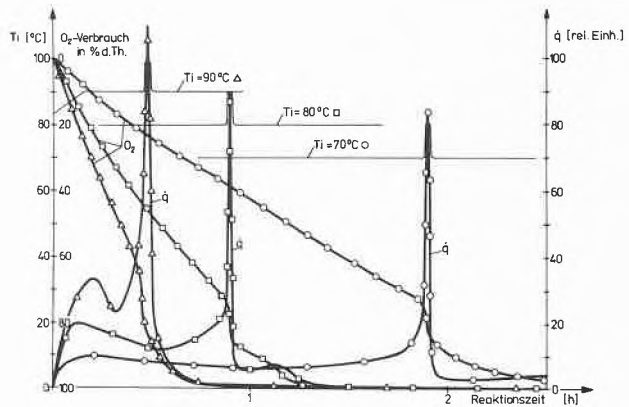


Abb. 5: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ( $0,5 \text{ M p-CT}$ ,  $0,05 \text{ M Co[OAc]}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $0,05 \text{ M NaBr}$ )

### 4. Vorläufige Schlussfolgerungen

- In Abhängigkeit von der p-Chlortoluol- und Katalysator-Konzentration und der molaren Zusammensetzung des Katalysators werden unterschiedliche Reaktionsverläufe der Autoxidation von totaler Inhibition über Vorläufe quasi nullter Ordnung und erster Ordnung bis zu scharfen, wiederholt auftretenden Geschwindigkeitsmaxima gemessen.
- Das plötzliche Auftreten von Geschwindigkeitsmaxima ist nicht auf den Zerfall sauerstoffhaltiger Zwischenprodukte zurückzuführen, da die freigesetzte Reaktionswärme zu jedem Zeitpunkt der absorbierten Sauerstoffmenge proportional ist.
- Die beschriebenen Reaktionsgeschwindigkeitspeaks treten erst bei fortgeschrittenem Umsatz auf. Wir nehmen daher an, dass ihre Ursache in der Cooxidation des Eduktes und der gebildeten Reaktionsprodukte liegt.

### Zusammenfassung

Der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Autoxidation von p-Chlortoluol in Essigsäure mit molekularem Sauerstoff wurde in Gegenwart eines Cobalt-Acetat-Natriumbromid-Katalysators untersucht. Drei unabhängige Methoden zur Verfolgung des Reaktionsablaufs wurden simultan eingesetzt. Die Konzentrationsabnahme des Eduktes und die Bildung der Reaktionsprodukte wurden durch Gaschromatographie von Proben verfolgt; die aufgenommene  $\text{O}_2$ -Menge und die thermische Reaktionsleistung wurden kontinuierlich aufgezeichnet.

In Abhängigkeit von der p-Chlortoluol- und Katalysator-Konzentration und der molaren Zusammensetzung des Katalysators

wurden unterschiedliche Reaktionsverläufe der Autoxidation von vollständiger Inhibierung über Verläufe quasi nullter Ordnung und erster Ordnung bis zu scharfen wiederholt auftretenden Geschwindigkeitsmaxima gemessen.

Das plötzliche Auftreten der Geschwindigkeitsmaxima ist auf eine Cooxidation des Eduktes und der gebildeten Reaktionsprodukte zurückzuführen.

## Reaktionskinetik aus kalorimetrischen Untersuchungen, ein Beispiel der industriellen Verwendung



F. W. Evans \*,  
Sandoz AG, Basel



Hans Frey

### Abstract

The kinetics of chemical reactions are needed for process design. The classical method of measuring the kinetics involves taking samples of the reaction mixture at various time intervals and analysing the chemical composition of these samples. The method is laborious and consequently the kinetic study of a process is often neglected. Kinetic information can also be obtained through thermal measurements and suitable instruments are now available for this purpose. We have used this short-cut thermal method to determine the chemical kinetics of an amination reaction and then design a reactor for a production plant.

### Einleitung

Bei der klassischen Untersuchung von chemischen Reaktionen wird die Abnahme der Edukte und die Zunahme der Produkte gemessen. In der Praxis kann diese Methode in einem industriellen Labor oft nicht verwendet werden, weil die nötige analytische Methode zur Bestimmung dieser Stoffe nicht vorhanden ist. Die Entwicklung einer zuverlässigen quantitativen analytischen Methode dauert meistens einige Monate. Statt dieser klassischen Methode kann man oft den Reaktionsablauf durch Beobachtung einer physikalischen Eigenschaft der Reaktionsmasse (Dichte, Elektropotential, Brechungsindex usw.) verfolgen. Besonders geeignet zu diesem Zweck ist die Messung der Wärmetönung, weil praktisch jede chemische Reaktion von

\* Dr. F. Evans, Sandoz AG, Chemische Entwicklung Pharma, Postfach, CH-4002 Basel

### Literatur

- 1 L. Reich und S.S. Stivala: Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins, Dekker, New York, (1969).
- 2 J.K. Kochi: Free Radicals, Wiley, New York, (1973).
- 3 W. Regenass: ACS Symp. Ser. 65 (1978), 37 (Symposium on Chemical Reaction Engineering, Houston).

einem mehr oder weniger grossen Energieumsatz begleitet ist. Die thermokinetische Methode ist sehr alt, aber erst seit etwa 3 Jahren, d.h. seit der Entwicklung des technischen Reaktionskalorimeters [5, 10], bei der Ausarbeitung von technischen Verfahren universell verwendbar.

### Geschichte

Die Geschichte und einige «highlights» der Thermokinetik sind in der Referenzliste dargestellt [1 bis 8]. Die Methode ist sehr verbreitet bei DTA- und DSC-Untersuchungen der Zersetzung von Feststoffen; als neuste Beispiele sind die Zersetzung von Trinitrotoluol [6] und Tabak [8] erwähnenswert.

### Auslegung eines kontinuierlichen Reaktors mit Hilfe der Thermokinetik

#### Ausgangslage

Vor kurzer Zeit haben wir den Auftrag bekommen, ein kontinuierliches Verfahren für die Reaktion zwischen einem Amin und Epichlorhydrin zu entwickeln. Es finden zwei Reaktionen statt (s. Abb. 1), und es gibt sehr viel Literatur über die Produkte, den Mechanismus usw. Andererseits sind wegen der fehlenden analytischen Methode zur Bestimmung des Produktes (die-

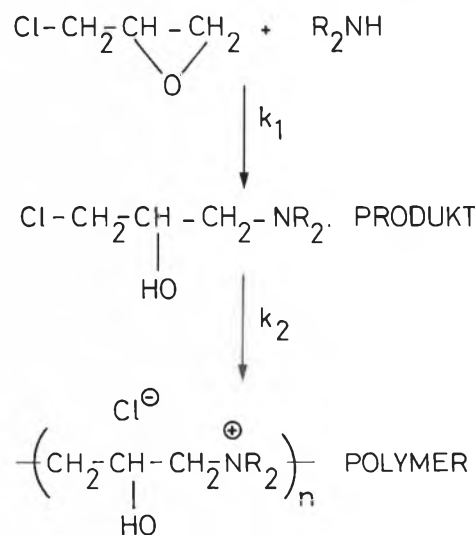


Abb. 1: Haupt- und Nebenreaktion

ses polymerisiert über 40°C) keine kinetischen Daten vorhanden. Weil beide, die Reaktion selber und die unerwünschte Nebenreaktion, sehr exotherm sind (140 kJ/mol), waren verschiedene Sicherheitsuntersuchungen notwendig, unter anderem fanden wir die Resultate von zwei Messungen der Wärmetönung des Verfahrens, ausgeführt in einem technischen Kalorimeter.

*Mathematisches Modell des Verfahrens*

Aus den Resultaten der beiden thermokinetischen Untersuchungen im Reaktionskalorimeter haben wir ein Kinetikmodell aufgestellt. Die wichtigsten Gleichungen sind:

$$\frac{d[\text{Produkt}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Epich.}]^a \cdot [\text{Amin}]^b - \frac{d[\text{Polymer}]}{dt}$$

$$\frac{d[\text{Polymer}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{Produkt}] \cdot [\text{Amin}]$$

$$\frac{dQ}{dt} = \Delta H_1 \cdot V \cdot \frac{d[\text{Produkt}]}{dt} + \Delta H_2 \cdot V \cdot \frac{d[\text{Polymer}]}{dt}$$

Aminzugabe = 1,1 · Zeit (bis Zeit = 90 Min.)

Die letzte Gleichung ist hier nötig, weil es wegen der niedrigen Löslichkeit nicht möglich ist, das ganze Amin-Ausgangsprodukt gleichzeitig zuzugeben. Deshalb wurde dieses Edukt bei den Untersuchungen während 90 Minuten kontinuierlich zugegeben. Die gemessene Thermokinetik ist dann eine Kombination der chemischen Reaktionskinetik und der Kinetik der Aminzugabe. Die Resultate der 2 Kalorimetermessungen wurden ausgewertet mit Hilfe eines nicht linearen Regressionsprogrammes, das die «besten» Werte für die Parameter  $k_1$ ,  $k_2$ , a und b lieferte. Dazu wurde die Quadratsumme der Abweichungen zwischen den Versuchswerten (Wärmetönung) und den berechneten Werten minimiert, wobei die Optimierung nach *Gauss-Marquardt* [9] erfolgte. Abb. 2 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment.

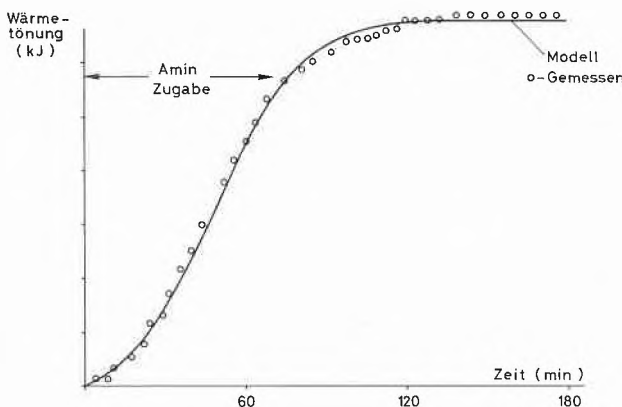


Abb. 2: Thermokinetik (Reaktions-Kalorimeter)

*Bemerkung zum Modell*

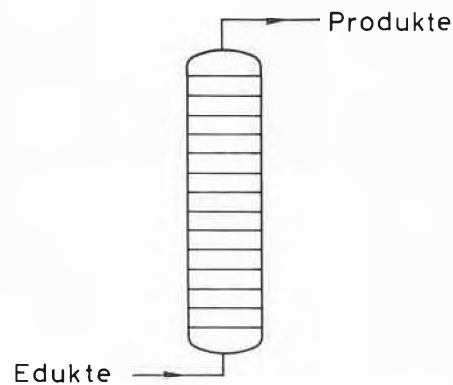
Basis für dieses kinetische Modell sind nur zwei Untersuchungen, beide durchgeführt unter fast identischen

Bedingungen. Folglich ist das Modell beschränkt und nicht ohne weiteres auf andere mögliche Bedingungen extrapolierbar. Durch weitere Untersuchungen liesse es sich erweitern, es genügt aber in der bestehenden Form für unsere eigenen Anwendungen.

*Verwendung des Modells*

Mit Hilfe des einfachen Kinetikmodells haben wir den chemischen Ablauf und die Wärmeentwicklung in zwei verschiedenen, kontinuierlich betriebenen Reaktorsystemen berechnet.

Die Simulation des Kammerreaktors zeigt, dass bei gleichzeitigem Mischen aller Edukte eine Reaktionsdauer (mittlere Verweilzeit) von 2<sup>1/3</sup> h nötig ist, wobei die Hälfte der Wärme im ersten Zehntel des Reaktors erzeugt wird. Unter diesen Bedingungen ist ein Kammerreaktor ungeeignet. Diese wichtigen Resultate lieferte unser Modell sofort und ersparte uns aufwendige experimentelle Untersuchungen (Abb. 3).



Resultate der Simulation

Kammer	Vol. (l)	Zeit (min)	Wärme	
			Leistung (kJ/h/Kammer)	Umsatz (%)
1	0,05	6,8	55	30
2	0,1	13,6	35	49
4	0,2	27	7	71
8	0,4	54	5	90
20	1,0	136	0,1	100

Abb. 3: Kammerreaktor

Den grössten Vorteil brachte das Modell bei der Auslegung und Optimierung einer Reaktorkaskade. Die Simulation erfolgte gleichzeitig mit den experimentellen Untersuchungen des kontinuierlichen Verfahrens, durchgeführt in einer 3-Kessel-Miniplant. Einige Resultate sind in Abb. 4 dargestellt.

Unsere Berechnungen wurden bei einigen Versuchen im Mini-Reaktor mit sehr guter Übereinstimmung bestätigt. Zum Schluss haben wir das Modell benutzt, um

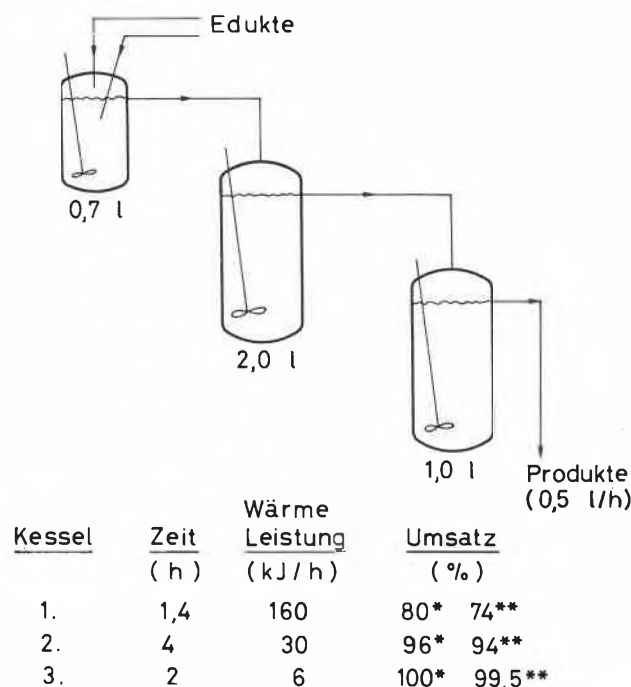


Abb. 4

\* - Berechnet  
\*\* - Gefunden

eine Produktionsanlage auszulegen (3-Kessel-Kaskadenreaktor) und die optimalen Grössen der drei Kessel zu bestimmen.

#### Bemerkungen zum Beispiel

Unser Beispiel der Verwendung der Thermokinetik zeigt, wie man mit sehr wenig Aufwand (experimentell und rechnerisch) zu brauchbaren und wichtigen Resultaten kommen kann. Grundlage zur schnellen Bearbeitung ist eine gute Kenntnis des Verfahrens, damit nur die wirklich notwendigen Bestimmungen durchgeführt werden. Das Merkmal der technisch-kalori-

metrischen Untersuchungen ist die Durchführung der Messungen unter sehr ähnlichen Bedingungen wie nachher in der Produktionsanlage, so dass Einflüsse wie Rühren oder Phasentrennung, die die Kinetik beeinflussen könnten, automatisch erfasst werden. Bei der Entscheidung, ob die Methode angewandt werden kann, müssen zwei Faktoren berücksichtigt werden. Erstens ist die Methode für schnelle Reaktionen (Halbzeiten in der Grössenordnung von Sekunden) wegen der Trägheit der Thermomessung und der Mischeffekte der Edukte nicht geeignet. Zweitens ist die Methode nicht spezifisch, d.h. nur der Bruttowärmeeffekt des Verfahrens wird gemessen. In der Praxis fällt diese Begrenzung bei der Entwicklung der meisten industriellen Verfahren nicht ins Gewicht, da fast immer nur die Hauptreaktion massgebend ist und die Nebenreaktionen unbedeutend sind. Die Methode ist besonders geeignet für Verfahren, die eine grosse Wärmeleistung liefern und deshalb aus Sicherheitsgründen eine sorgfältige Entwicklung erfordern.

#### Erklärung der Abkürzungen

[Produkt] Produktkonzentration  
 $k_1, k_2$  Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  
 $\Delta H_1, \Delta H_2$  Reaktionswärme  
 $V$  Volumen der Reaktionsmasse  
 $Q$  Wärmetönungen der Reaktionen

#### Literatur

- 1 T.L. Smith: J. Phy. Chem. 59 (1955) 385.
- 2 H.J. Borchardt und F. Daniels: J. A. C. S. 79 (1957) 41.
- 3 F. Becker: Chemie Ing. Tech. 40 (1968) 933.
- 4 J. Sestak, V. Satava und W.W. Wendlandt: Thermochim. Acta 7 (1973) 335.
- 5 W. Regenass: Thermochim. Acta 20 (1977) 65.
- 6 J.W. Beckmann, J.S. Wilkes und R. R. McGuire: Thermochim. Acta 19 (1977) III.
- 7 H. M. Hauser und J. E. Field: Thermochim. Acta 27 (1978) 1.
- 8 R.R. Baker: Thermochim. Acta 28 (1979) 45.
- 9 F. Evans und W. Frey: Schauenb. Symposium (1975).
- 10 T. Kupr und L. Hub: T.A. Symposium, Rapperswil (1979) Birkhäuser Verlag.

## Bestimmung kinetischer Parameter bei Flüssigphasenhydrierungen



Oe. M. Kut,

G. Gut \*

Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

### Abstract

An overall kinetic model for catalytic hydrogenations in slurry reactors is presented, which allows a more precise estimation of reaction parameters, especially the gas-liquid mass transfer coefficients. Three examples of special cases demonstrate how this model can be used to explain some peculiarities of catalytic hydrogenations.

Bei Hydrierungen in einem Slurry-Reaktor wird ein fester Katalysator in fein verteilter Form in einer Flüssigkeit suspendiert und die Flüssigkeit mit dem Wasserstoff in intensiven Kontakt gebracht. Der Wasserstoff muss hierbei aus der Gasphase in die Flüssigkeit und von dort auf die Katalysatoroberfläche gelangen, um dort mit dem adsorbierten flüssigen Substrat zu reagieren. Das gebildete Produkt desorbiert und diffundiert in die flüssige Phase zurück.

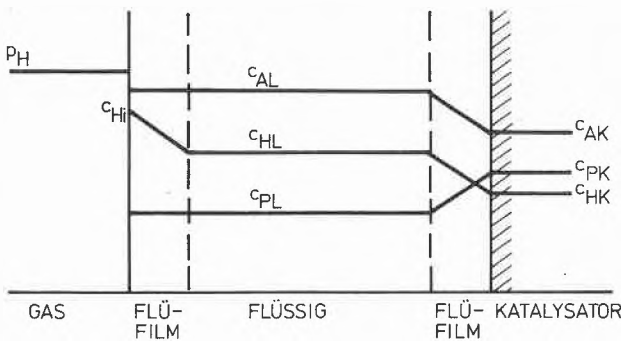


Abb. 1: Konzentrationsgradienten der an der Hydrierung beteiligten Stoffe. H = Wasserstoff; A = Edukt; P = Produkt.

In Abb. 1 sind die Konzentrationsprofile der Reaktionsteilnehmer schematisch dargestellt. Hierbei wurden folgende vereinfachenden Annahmen getroffen:

\* Dr. Oemer M. Kut und Prof. Dr. Günther Gut, Technisch-chemisches Laboratorium, Eidg. Techn. Hochschule, CH-8092 Zürich

- Die Gasphase bestehe aus reinem Wasserstoff (Dampfdruck der Flüssigkeit klein), so dass der Gasfilmwiderstand vernachlässigt werden kann.
- Die Katalysatorpartikel seien so klein ( $d_p < 10\mu\text{m}$ ), dass der Porendiffusionswiderstand nicht ins Gewicht fällt.
- Temperaturgradienten an der Katalysatoroberfläche können vernachlässigt werden.

Bei einer einfachen Hydrierung:



ergeben sich folgende Teilschritte:

- Transport von Wasserstoff in die Flüssigkeit (Absorption):

$$-r_H = k_{HL} a (c_{Hi} - c_{HL}) \tag{2}$$

- Transport der Reaktanden zur Katalysatoroberfläche:

$$-r_H = k'_{HL} a_K (c_{HL} - c_{HK}) \tag{3}$$

$$-r_H = k'_{AL} a_K (c_{AL} - c_{AK}) \tag{4}$$

- Adsorption an der Katalysatoroberfläche (Substrat und Wasserstoff werden an verschiedenen Zentren adsorbiert):

$$-r_H = k_H \left[ c_{HK} (1 - \theta_H) - \frac{1}{K_H} \theta_H \right] \tag{5}$$

$$-r_H = k_A \left[ c_{AK} (1 - \theta_A - \theta_P) - \frac{1}{K_A} \theta_A \right] \tag{6}$$

$\theta_i$  = mit Substanz i bedeckter Anteil der Oberfläche.  
 $K_i = k_i/k'_i$  = Adsorptionskonstante des Stoffes i.

- Chemische Reaktion auf der Oberfläche:

$$-r_H = m_K k^* \theta_A \theta_H \tag{7}$$

- Desorption des Produktes von der Oberfläche:

$$-r_H = -k_P \left[ c_{PK} (1 - \theta_A - \theta_P) - \frac{1}{K_P} \theta_P \right] \tag{8}$$

- Rückdiffusion des Produktes in die Flüssigphase:

$$-r_H = -k'_{PL} a_K (c_{PL} - c_{PK}) \tag{9}$$

Im stationären Zustand laufen alle diese Teilschritte gleich schnell ab. Durch Eliminieren der nicht messbaren Grössen  $c_{HL}$ ,  $c_{HK}$ ,  $c_{AK}$ ,  $c_{PK}$  sowie  $\theta_A$ ,  $\theta_P$  und  $\theta_H$  aus den obigen Gleichungen ergibt sich das allgemeine Modell für die globale Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-r_H = m_K k^* K_H$$

$$\left[ \frac{c_{Hi} - \frac{(-r_H)}{k_{HL} a} - \frac{(-r_H)}{k'_{HL} a_K}}{1 + K_H \left[ c_{Hi} - \frac{(-r_H)}{k_{HL} a} - \frac{(-r_H)}{k'_{HL} a_K} \right]} \right] \left[ \frac{1 + (-r_H) \frac{K_H}{k_H}}{k_H} \right] - \frac{(-r_H)}{k_H}$$

$$K_A \left[ \frac{\left[ c_{AL} - \frac{(-r_H)}{k'_{AL} a_K} \right] \left[ 1 + (-r_H) \left( \frac{K_A}{k_A} - \frac{K_P}{k_P} \right) \right]}{1 + K_A \left[ c_{AL} - \frac{(-r_H)}{k'_{AL} a_K} \right] + K_P \left[ c_{PL} + \frac{(-r_H)}{k'_{PL} a_K} \right]} - \frac{(-r_H)}{k_A} \right] \quad (10)$$

Gleichung (10) ist in dieser Form nicht auswertbar. In der Praxis ist aber oft nur einer oder zwei dieser Teilschritte geschwindigkeitskontrollierend; die Globalgleichung lässt sich dann entsprechend vereinfachen. Nachfolgend werden drei Fälle besprochen und gezeigt, wie sich Parameter bestimmen lassen.

**1. Oberflächenreaktion kontrolliert die Kinetik**

Sind die Transportschritte rasch und die Sorptionsgleichgewichte eingestellt, so wird die Oberflächenreaktion kontrollierend ( $c_i = c_{iL} = c_{iK}$ ;  $K_A c_A + K_P c_P \gg 1$ ):

$$-r_A = -r_H = m_K k^* \left( \frac{K_A c_A}{K_A c_A + K_P c_P} \right) \left( \frac{K_H c_{Hi}}{1 + K_H c_{Hi}} \right) \quad (11)$$

Bei konstantem Wasserstoffdruck lässt sich dieser Ausdruck weiter vereinfachen, falls die Wasserstofflöslichkeit  $c_{Hi}$  nicht stark vom Umsatz abhängt:

$$-r_A = -r_H = m_K k \frac{K_A c_A}{K_A c_A + K_P c_P} \quad (12)$$

Die Sorptionskonstanten  $K_A$  und  $K_P$  in Gleichung (12) lassen sich nur als Quotient ermitteln:

$$Q = K_P/K_A$$

Die Bestimmung von  $(-r_H)$  wird in vielen Fällen dadurch vereinfacht, dass das Edukt sehr stark adsorbiert wird und somit die Reaktion bis zu hohen Umsätzen nach nullter Ordnung abläuft [1]:

$$-r_A = -r_H = m_K k \quad (13)$$

Die beobachtbare Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist vom Wasserstoffdruck abhängig:

$$k = k^* \frac{K_H c_{Hi}}{1 + K_H c_{Hi}} = k^* \frac{(K_H/H) p_H}{1 + (K_H/H) p_H} \quad (14)$$

$$p_H = H c_{Hi} \quad (\text{Gesetz von Henry}) \quad (15)$$

Durch Messung der Hydriergeschwindigkeit  $(-r_H)$  bei verschiedenen Wasserstoffdrücken und durch unabhängige Bestimmung der Wasserstofflöslichkeit  $c_{Hi}$  können die druckunabhängige Geschwindigkeitskonstante  $k^*$  und die Adsorptionskonstante  $K_H$  ermittelt werden. Dies kann durch nichtlineare Regression oder nach Umformen von Gleichung (14) durch Auftragen von  $1/k$  gegen  $1/p_H$  geschehen (Abb. 2):

$$1/k = \frac{1}{k^*} + \frac{1}{k^*(K_H/H)} \frac{1}{p_H} \quad (16)$$

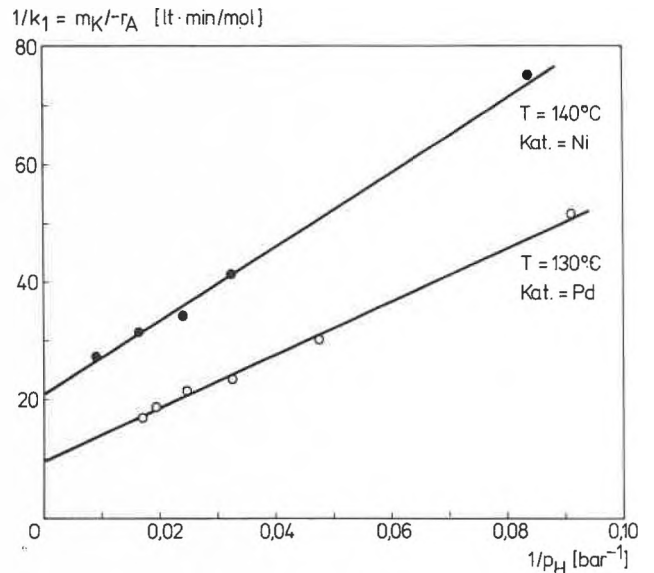
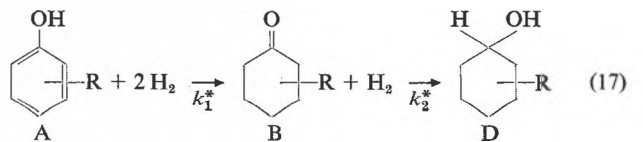


Abb. 2: Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei der Hydrierung von o-Kresol an Pd und Ni [Gleichung (16)].

Für Folgereaktionen, wie z.B. die Hydrierung phenolischer Verbindungen:



lauten die entsprechenden Gleichungen für die Oberflächenreaktion:

$$-r_A = m_K k_1 \theta_A \quad (18)$$

$$r_B = m_K k_1 \theta_A - m_K k_2 \theta_B \quad (19)$$

$$r_D = m_K k_2 \theta_B \quad (20)$$

Nach Elimination von  $\theta_A$  und  $\theta_B$  ergibt sich das Gleichungssystem:

$$-r_A = -\frac{1}{2} r_H = m_K k_1^* \left[ \frac{c_A}{c_A + Q_2 c_B + Q_3 c_D} \right] \left[ \frac{(K_H/H) p_H}{1 + (K_H/H) p_H} \right] \quad (21)$$

$$r_B = r_A - r_D \quad (22)$$

$$r_D = m_K k_2^* \left[ \frac{Q_2 c_B}{c_A + Q_2 c_B + Q_3 c_D} \right] \left[ \frac{(K_H/H) p_H}{1 + (K_H/H) p_H} \right] \quad (23)$$

wobei:

$$Q_2 = K_B/K_A \quad \text{und} \quad Q_3 = K_D/K_A$$

Die Selektivität  $S$  ergibt sich durch Division von Gleichung (22) durch (21):

$$S = \frac{k_1 K_A}{k_2 K_B} = \left( \frac{c_B}{c_A} \right)_{\max} \quad (24)$$

In Gleichung (24) sind  $k_1$  und  $k_2$  entsprechend [14] definiert. Wie Abb. 3 veranschaulicht, lässt sich die Hydrierung von o-Äthylphenol recht gut durch ein Modell entsprechend Gleichung (21-23) beschreiben.

Dies gilt ferner auch für die Hydrierung von o-Kresol [2] und Sonnenblumenöl [3].

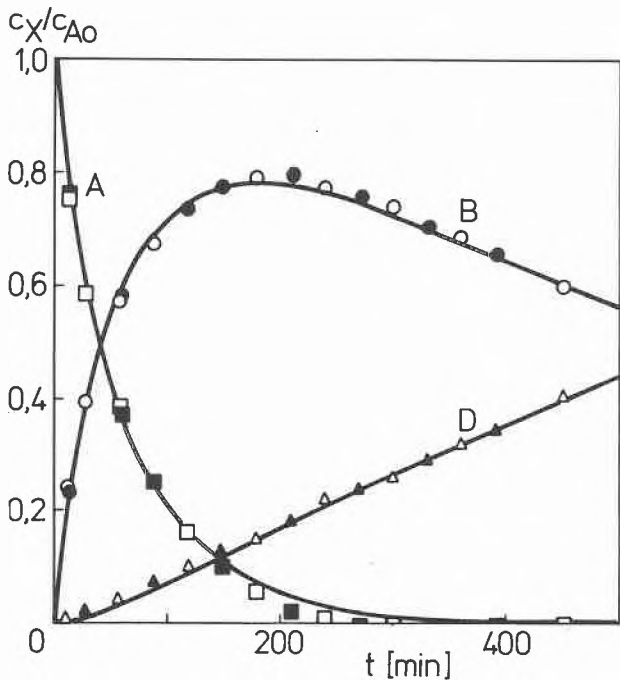


Abb. 3: Konzentrationsverlauf bei der Hydrierung von o-Äthylphenol an Pd. T = 140°C; p<sub>H</sub> = 40 bar; N = 2400 rpm. Modell 1: reine Oberflächenreaktion [Gleichung (21-23)].

**2. Oberflächenreaktion und Desorption von B sind geschwindigkeitsbestimmend**

In diesem Fall sind die Sorptionsgleichgewichte für Edukt A, Endprodukt D und Wasserstoff eingestellt, nicht aber für das Zwischenprodukt B. Für die Ableitung einer Modellgleichung müssen die Schritte (5-6) im Gleichgewicht und für (7) die Gleichungen (18-20) berücksichtigt werden. θ<sub>B</sub> ergibt sich im stationären Zustand aus der Materialbilanz auf der Katalysatoroberfläche [4]:

$$\frac{d\theta_B}{dt} = 0 = m_K k_1 \theta_A + k_B c_B (1 - \Sigma \theta_i) - k'_B \theta_B - m_K k_2 \theta_B \quad (25)$$

zu:

$$\theta_B = \frac{m_K k_1 K_A c_A (1 - \Sigma \theta_i) + k_B c_B (1 - \Sigma \theta_i)}{m_K k_2 + k'_B} \quad (26)$$

Nach Elimination der θ<sub>i</sub>-Werte in Gleichung (18-20) und Division mit K<sub>A</sub> erhält man das gesuchte Gleichungssystem:

$$-r_A = m_K k_1 \left[ \frac{c_A}{(1 + Q_1) c_A + Q_2 c_B + Q_3 c_D} \right] \quad (27)$$

$$r_B = r_A - r_D \quad (28)$$

$$r_D = m_K k_2 \left[ \frac{Q_1 c_A + Q_2 c_B}{(1 + Q_1) c_A + Q_2 c_B + Q_3 c_D} \right] \quad (29)$$

wobei:

$$Q_1 = \frac{m_K k_1}{m_K k_2 + k'_B}; Q_2 = \frac{k_B}{K_A (m_K k_2 + k'_B)}; Q_3 = \frac{K_D}{K_A}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k<sub>1</sub> und k<sub>2</sub> sind durch Gleichung (14) definiert. Das Gleichungssystem (27-29) enthält lediglich einen Parameter mehr (Q<sub>1</sub>) als dasjenige für die reine Folgereaktion (18-20) und eignet sich damit gut zur Parameterbestimmung.

Die verzögerte Desorption von B wirkt sich wie eine zur Folgereaktion überlagerte Parallelreaktion aus. Da die Desorption nicht rasch genug erfolgt, wird das Zwischenprodukt auf der Katalysatoroberfläche, in Konkurrenz zum Desorptionsschritt, zum Endprodukt D weiterhydriert. Als Folge davon wird am Anfang mehr D gebildet, als entsprechend einer reinen Folgereaktion erwartet wird.

Das Modell zeigt eine plausible Erklärung für den bei der Hydrierung von o-tert. Butylphenol beobachteten Konzentrationsverlauf (Abb.4). Wie die Parameterschätzungen ferner ergeben (Q<sub>3</sub> ≫ Q<sub>2</sub>), erfolgt nach Verbrauch des Reaktanden A eine Inhibierung durch das Endprodukt D; die Weiterhydrierung von B wird dadurch stark verlangsamt.

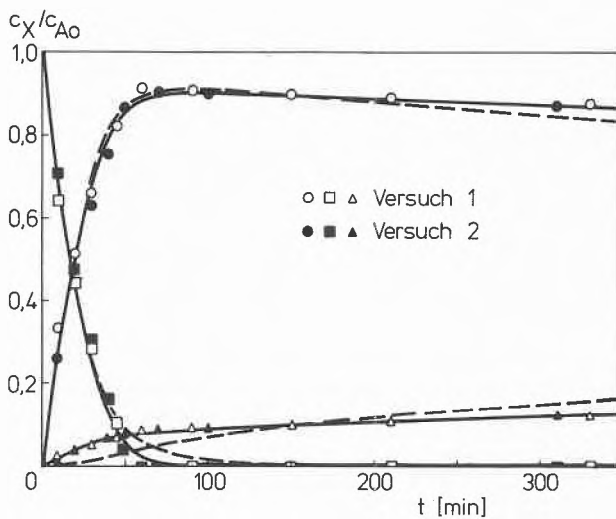


Abb. 4: Konzentrationsverlauf bei der Hydrierung von o-tert. Butylphenol an Pd. T = 140°C; p<sub>H</sub> = 40 bar; N = 2400 rpm. Modell 2: Oberflächenreaktion und Desorption von B sind geschwindigkeitsbestimmend [Gleichungen 27-29], ausgezogen]. Modell 1: reine Oberflächenreaktion (gestrichelt).

**3. Oberflächenreaktion und Absorption von Wasserstoff sind geschwindigkeitsbestimmend**

Wird die Globalgeschwindigkeit durch die Wasserstoffabsorption nicht gehemmt, so muss die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Katalysatormenge m<sub>K</sub> sein, wie dies in Abb. 5 dargestellt wird. Stellt andererseits die Wasserstoffabsorption den langsamsten Schritt dar, so ist die Kinetik durch Gleichung (2) festgelegt, wobei c<sub>HL</sub> = 0 gesetzt werden darf. Für die Hydrierung phenolischer Verbindungen an Ni gilt k<sub>1</sub><sup>\*</sup> ≪ k<sub>2</sub><sup>\*</sup> und Gleichung (2) wird näherungsweise zu:

$$-r_H = -3r_A = k_{HL} a c_{Hi} \quad (30)$$

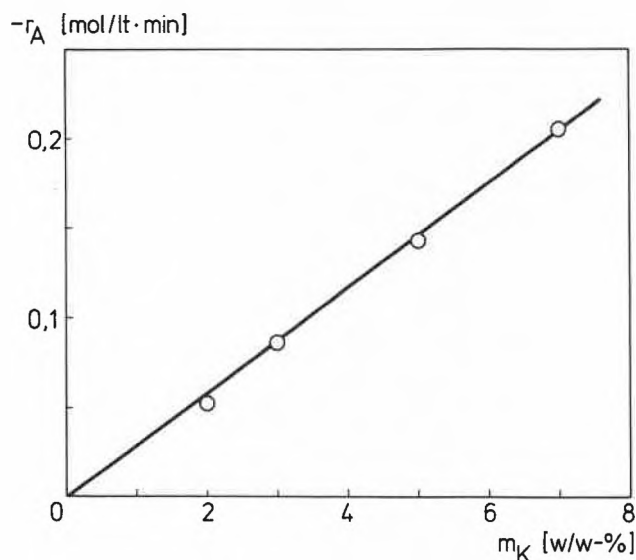


Abb. 5: Hydriergeschwindigkeit in Abhängigkeit der Katalysatormenge bei einer reinen Oberflächenreaktion.

$T = 140^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{H}} = 40$  bar; Katalysator = Ni; Substrat = o-Kresol.

Gleichung (30) gilt für niedrige Rührerdrehzahlen  $N$ . Den Zusammenhang zwischen Rührerdrehzahl  $N$  und  $k_{\text{HL}}a$  liefert die Beziehung von Rushton et al. [5]:

$$(k_{\text{HL}}a)_1 = (k_{\text{HL}}a)_2 (N_1/N_2)^n \quad (31)$$

wobei:  $n = 3$  falls  $\text{Re} > 10000$ .

Durch Kombination von Gleichung (31) mit (30) können aus Messdaten  $k_{\text{HL}}a$ -Werte in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl durch Regressionsrechnung bestimmt oder auf andere Drehzahlen umgerechnet werden.

Falls die Globalkinetik sowohl durch die Oberflächenreaktion als auch durch die Wasserstoffabsorption bestimmt wird, lässt sich aus Gleichung (10) die Beziehung (32) ableiten:

$$-r_{\text{H}} = -3r_{\text{A}} = 3m_{\text{K}}k^* \left[ \frac{K_{\text{H}}[c_{\text{HI}} - (-r_{\text{H}}/k_{\text{HL}}a)]}{1 + K_{\text{H}}[c_{\text{HI}} - (-r_{\text{H}}/k_{\text{HL}}a)]} \right] \quad (32)$$

Aus Gleichung (32) erhält man  $k_{\text{HL}}a$  zu:

$$k_{\text{HL}}a = \frac{3m_{\text{K}}k^* - (-r_{\text{H}})}{[(3m_{\text{K}}k^*c_{\text{HI}})/(-r_{\text{H}})] - [1/K_{\text{H}}] - c_{\text{HI}}} \quad (33)$$

Gleichungen (32–33) gelten über den ganzen Drehzahlbereich und können in Kombination mit (31) ebenfalls für Regressionsrechnungen verwendet werden. Wie Abb. 6 veranschaulicht, ergab sich bei der Hydrierung von o-Kresol an Ni in einem  $500 \text{ cm}^3$  Rührautoklaven

mit 6blättrigem Turbinenrührer eine recht gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellrechnung. Für den Exponenten  $n$  in Gleichung (31) wurde durch Iteration ein Wert von  $n = 4,5$  erhalten. Weitere Versuche zur genaueren Abklärung dieses Phänomens sind im Gange.

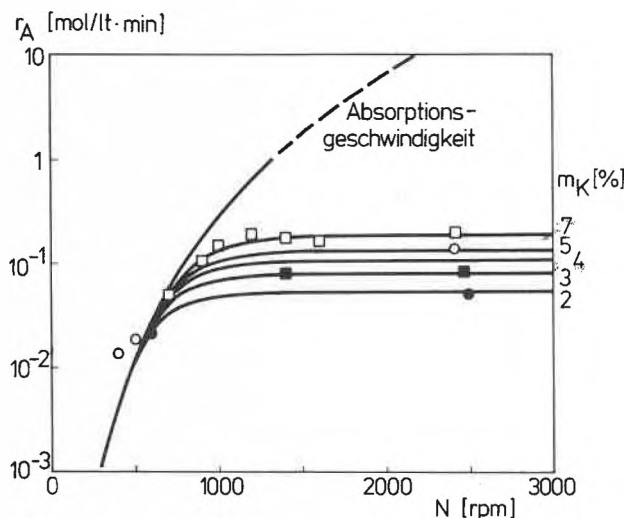


Abb. 6: Reaktions- und Absorptionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl.

$T = 140^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{H}} = 40$  bar; Katalysator = Ni; Substrat = o-Kresol.

#### 4. Folgerungen

Über das eingangs vorgestellte Globalmodell [Gleichung (10)] ist die Möglichkeit gegeben, definierte und damit genauere Parameterabschätzungen vorzunehmen, als es nach den sonst üblichen Methoden bei Hydrierungen möglich ist; dies gilt insbesondere für die Ermittlung von  $k_{\text{HL}}a$ -Daten.

Wie zudem an drei Beispielen gezeigt wurde, können mit dem Modell eine ganze Reihe von Eigentümlichkeiten der katalytischen Hydrierungen in Flüssigphase anschaulich erklärt werden.

#### Literatur

- 1 G. Gut, R. U. Meier, J. J. Zwicky und Oe. M. Kut: *Chimia* 29 (1975), 295.
- 2 J. J. Zwicky und G. Gut: *Chem. Engng. Sci.* 33 (1978), 1363.
- 3 G. Gut, J. Kosinka, A. Prabucki und A. Schuerch: *Chem. Engng. Sci.* 34 (1979), 1051.
- 4 J. H. De Boer und R. J. A. M. van der Borg: *Actes du 2me Congrès Internat. de Catalyse, Paris* (1960). Technip, Paris.
- 5 J. H. Rushton, E. W. Costich und H. J. Everett: *Chem. Engng. Progr.* 46 (8) (1950), 395; 46 (9) (1950), 467.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neues Mitglied

*Ebner Guido*, Dr. phil. II, Unterer Batterieweg 73, 4059 Basel  
Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

## Chronik

### Werner-Preis 1980 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Der Werner-Preis für 1980 wurde Herrn Dr. *P.S. Pregosin* (37), Oberassistent am Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Kernresonanz-Spektroskopie von Übergangsmetallverbindungen verliehen.



Dr. *P.S. Pregosin*

Dr. Pregosin ist einer der führenden Experten in der Anwendung multinuklearer Kernresonanz-Spektroskopie auf Fragen der strukturellen Einordnung von Koordinationsverbindungen. Insbesondere seinen Platin-195, Arsen-75 und Stickstoff-15 Studien, unter Ausnutzung von Fourier-Transform-Methoden, kommt Bedeutung zu.

Er hat einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung gegenseitiger elektronischer Wechselwirkungen von Donoren in Übergangsmetallkomplexen und damit zur messenden, d.h. quantitativen Erfassung und zum Verständnis des sog. trans-Einflusses geleistet.

Seine Arbeiten sind von grundsätzlichem Wert für die heutige Entwicklung der Koordinations-Chemie und sie weisen gleichzeitig interessante neue Richtungen und Wege.

### Friedrich-Miescher-Preis

Anlässlich der Tagung der Union Schweizerischer Gesellschaften für experimentelle Biologie in Basel wurde der Friedrich Miescher-Preis 1980 an *Jean-Daniel Rochaix* verliehen. Der an der Universität Genf tätige Forscher erhielt die Auszeichnung für seine Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der blaugrünen Algen, die zu aufschlussreichen Entdeckungen hinsichtlich der Gene von Chloroplasten geführt haben. Der aus Anlass der Entdeckung

der Nucleinsäuren von der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie geschaffene Preis wird jeweils vom Friedrich Miescher-Institut der Ciba-Geigy gestiftet.

### Ehrungen – Ernennungen

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*. Die Universität Tübingen hat *Walter Keller-Schierlein*, Titularprofessor für «Chemie der Mikroorganismen» den Titel eines Ehrendoktors verliehen.

### Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

20./21. März 1980 in Basel

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft, deren Präsidium von Dr. *J. Rutschmann*, Sandoz AG, Basel, auf Prof. *E. Heilbronner*, Universität Basel, übergeht, hielt am 20. März ihre ordentliche Frühjahrsversammlung ab. Der diesjährige Werner-Preis wurde an Dr. *P.S. Pregosin*, ETH Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie, verliehen. Die vom Vorstand vorgeschlagene Statutenrevision, die vorsieht, dass die Gesellschaft in Zukunft neben dem Nachwuchswissenschaftlern vorbehaltenen Werner-Preis einen höher dotierten Paracelsus-Preis an Gelehrte verleiht, die im internationalen Vergleich Hervorragendes in der chemischen Forschung geleistet haben, wurde genehmigt.

An die Mitgliederversammlung schloss sich ein zweitägiges Symposium über Enzymhemmer an, das als Gemeinschaftsveranstaltung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft und der Fachgruppe Medizinische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker durchgeführt wurde und von ca. 300 Teilnehmern aus 8 Ländern besucht war. Das Programm, umfassend 5 Hauptvorträge von Experten aus USA, England, Deutschland und Frankreich und 19 Diskussionsvorträge aus Hochschul- und Industrielaboratorien, belegte die weitreichende Bedeutung des Symposiums-Themas.

CHIMIA wird in einem der folgenden Hefte eine Zusammenfassung der gehaltenen Vorträge bringen.

### Schweizerisches Komitee für Chemie

#### Jahresbericht 1979

##### 1. Internationale Beziehungen

Beteiligung von Prof. *A.S. Dreiding* am «Meeting of Presidents of Chemical Societies» in Washington, USA, vom 15.–17.9.1979. Ein wichtiges Thema betraf die Diskussion über Sinn und Zweck der Bildung einer «International Chemical Society». An der IUPAC-Generalversammlung, die unter dem Patronat des CSC vom 2.–10.9.1979 in Davos stattfand und von Prof. *H. Zollinger* und Dr. *R. Kunz* organisiert war, nahmen Prof. *A.S. Dreiding*, Prof. *J.T. Clerc*, Dr. *A. Hartmann*, Dr. *O. Isler*, Dr. *R. Kunz* und Dr. *M. Roth* als Delegierte teil. Dr. *H. Dutler* vertrat das CSC an folgenden Anlässen: Sitzung des Exekutiv-Komitees der FECS am 15.3.1979 in London, Generalversammlung der FECS am 7.6.1979 in Wien, Sitzung des «Committee for EUCEM Conferences» am 23.2.1979 in Dublin und Hauptversammlung der GDCh am 10.9.1979 in Berlin.

##### 2. Koordinationstätigkeit

Die Kommission für Unterrichtsfragen (Prof. *H. Dahn*) hat sich hauptsächlich mit dem Unterricht für Medizin-Studenten befasst. Dr. *L. Hünenberger* nahm am «Congress on Chemical Education» vom 27.–31.8.1979 in Dublin teil. Durch die Kom-

mission für Öffentlichkeitsarbeit (Dr. P. Zeller) wurde eine Tonbildschau zum Thema «Chemie im Alltag» produziert und an mehreren Anlässen mit Erfolg vorgeführt. Mit der Herausgabe eines «Handbuchs der internationalen Organisationen» hat die Informationsstelle (Dr. J.-J. Salzmann) eine wertvolle Arbeitsgrundlage für das CSC und für weitere an der Chemie interessierte Kreise geschaffen.

### 3. Administrative Tätigkeit

In den Sitzungen vom 7.3. und 7.12.1979 wurden unter anderem folgende Geschäfte behandelt: Information über die Gewährung von finanziellen Beiträgen der Sektion II der SNG. Berichterstattung über die IUPAC-Generalversammlung vom 2.–10.9.1979 in Davos für die das CSC die finanziellen Mittel beschafft hatte. Diskussion über die Art der Beteiligung des CSC bei der Restauration des von Planta-Kékulé-Laboratoriums im Schloss Reichenau. Wahl von 4 Associate Members und eines National Representatives für die IUPAC. Nachfolge für den am 28.8.1979 verstorbenen Quästor Dr. M. Lüthi. Wahl von Dr. P. Zeller als Quästor a. i.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft.* 5. Juni 1980: Dr. J. Rutschmann (Sandoz AG, Basel), Die Schwierigkeiten der Chemie. (Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19.) – 19. Juni 1980: Prof. Dr. A. Eschenmoser (ETH Zürich), Zwischen Hexahydroporphyrinen und Corrinen. (Um 16.45 Uhr im Auditorium Roche, Grenzacherstrasse.)

*Berner Chemische Gesellschaft.* 21. Mai 1980: Dr. M. Braun (Abteilung JSH, BBC Oerlikon), Wasserelektrolyse und Wasserstoffwirtschaft. – 4. Juni 1980: Prof. Dr. A. Cottenie (Laboratorium voor Analyt. en Agrochemie, Universität Gent), The behaviour and biological importance of heavy metals in the soil. – 11. Juni 1980: Prof. Dr. A. Azzi (Medizinisch-chemisches Institut, Universität Bern), Structure and function of Cytochrome C oxidase. (Jeweils um 16.30 Uhr im Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

*Biochemische Vereinigung Bern.* 30. Mai 1980: Prof. Dr. H. Zuber (ETH Zürich), Eigenschaften, Struktur und Funktion der Proteine aus thermophilen Bakterien. (Um 8.15 Uhr im Med. chem. Institut, Bühlstrasse 28, Bern.) – 20. Juni 1980: Dr. G. Brantlant (Institut Louis Pasteur, Strassbourg), Aldehyde reductase: Structure and function. (Um 16.30 Uhr im Med. chem. Institut, Bühlstrasse 28, Bern.)

*Chemische Gesellschaft Fribourg.* 20. Mai 1980: Prof. Dr. Th. Kaden (Institut für Anorganische Chemie, Basel), Synthesen und Metallkomplexe funktionalisierter Tetraazamakrozyklen. – 10. Juni 1980: Prof. Dr. J. M. J. Tronchet (Laboratoires de Chimie Pharmaceutique et de Chimie Organique Propédeutique, Genève), Récents développements dans la chimie des sucres insaturés. (Jeweils um 17.15 Uhr im grossen Hörsaal der Chemischen Institute der Universität Fribourg, Pérolles.)

*Société Vaudoise des Sciences Naturelles.* 28. Mai 1980: Prof. Dr. J.-P. Mercier (Directeur du laboratoire de Chimie des Hauts Polymères, Université catholique de Louvain), Importance et futur des Polymères dans l'industrie de demain. – 11. Juni 1980: Dr. Dereck G. Land (Food Research Institute, Norwich, GB), Flavour – a Chemical and Biological Challenge. – 18. Juni 1980: Prof. Dr. J. Augustynski (Département de chimie Minérale, Analytique et Appliquée, Genève), Conversion de l'énergie solaire au moyen de la photoélectrolyse de l'eau. (Jeweils um 17.30 Uhr Auditorio XII, Ecole de Chimie, Université de Lausanne.)

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 21. Mai 1980: Prof. Dr. K. Mosbach (University of Lund, Sweden), Aspects of Immobilized Coenzymes, Enzymes and Cells – their use as Tools in Basic

Research and in Technology. – 28. Mai 1980: Prof. Dr. H. Walther, (Universität München, Sektion Physik, Garching), Reaktionskinetische Studien mit Hilfe von Lasern. – 4. Juni 1980: Prof. Dr. H. W. Kroto (The School of Molecular Science, University of Sussex, Falmer Brighton, GB), Investigation of Unstable Molecular Species Using Microwave, Photoelectron and Radioastronomy Techniques. – 11. Juni 1980: Prof. Dr. K. Wings (Org.-chem. Institut, Universität Heidelberg), Asymmetrische Synthese nicht proteinogener Aminosäuren. – 18. Juni 1980: Prof. Dr. E. E. Ferguson (Max-Planck-Institut, Heidelberg), Recent Thermal Energy Ion-Molecule Reaction Studies. (Jeweils um 17.15 Uhr im Raum 34.G.48 an der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich.)

*Photographisches Kolloquium Zürich.* 29. Mai 1980: Prof. Dr. O. Kübler (ETH Zürich), Bildwissenschaft – eine technische Disziplin? – 6. Juni 1980: PD Dr. H. Kiess (ETH Zürich), Physikalische Prozesse bei der Bildherstellung. (Um 17.15 Uhr im Auditorium Maximum.) 12. Juni 1980: Dr. J. Schneider (München), Wachstum der belichtungsinduzierten Absorptionszentren in Silberbromid-Modellemulsionen. (Um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C2, Clausiusstrasse 26.)

### Ausland

#### Fifth IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry

The Fifth Conference on Physical Organic Chemistry will be held on August 17–22, 1980 at the University of California, Santa Cruz. Santa Cruz is situated on the Pacific Coast 75 miles south of San Francisco. Incidentally, the Second Chemical Congress of the North American Continent and the 188th National Meeting of the American Chemical Society will be held in San Francisco the week following the Conference.

The Conference is being sponsored by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), the Organic Chemistry Division of the American Chemical Society, and the University of California. The redwood-forested Santa Cruz Campus of the University of California should provide an ideal setting for this conference which for the first time is being held outside of Europe; previous meetings have been held at Crans (Switzerland), Noordwijkerhout (The Netherlands), La Grande Motte (France) and York (England).

The Organizing Committee extends a cordial invitation to all scientists interested in physical organic chemistry to attend this meeting. However, it may become necessary to restrict number of participants at the Symposium. Therefore, we encourage all possible participants to indicate their interest early.

Professor C. F. Bernasconi, IUPAC Conference, Thimann Laboratories, University of California, Santa Cruz, CA 95064, USA.

#### Naturwissenschaft und Technik im Unterricht

In letzter Zeit sind die Lehrfächer Naturwissenschaft und Technik an den allgemeinbildenden Schulen in die Mühlsteine der Diskussion um das Für und Wider der verschiedenen Schultypen geraten. Einerseits ist das Lehrangebot zu gering, andererseits sind die Lehrinhalte angesichts der rasanten Technologieentwicklung in ständigem Umbruch und – das ist am meisten zu beklagen – die Schüler wählen diese Fächer zunehmend ab. Dies geschieht manchmal aus Angst vor der Schwierigkeit der Materie, manchmal jedoch aus einer anerzogenen Technikfeindlichkeit heraus. Alles zusammen wird dazu beitragen, dass in wenigen Jahren kein qualifizierter Nachwuchs für naturwissenschaftliche und Ingenieurberufe mehr vorhanden sein wird; ganz zu schweigen davon, dass in der Allgemeinheit die Rezeptionsfähigkeit für technische Zusammenhänge noch weiter sinken wird.

Angesichts dieses Problems fordert der VDI nachdrücklich eine Neubewertung dieser Fächer in der Legitimation und die Weiterentwicklung ihrer Didaktik.

Darüber hinaus werden auf der Tagung «Naturwissenschaft und Technik im Unterricht» am 10. und 11. November 1980 im VDI,

Düsseldorf, Graf-Recke-Str. 84, Hochschullehrer für Didaktik der Naturwissenschaften wie der Technik zu dieser Problematik Stellung nehmen.

Erwartet werden rund 125 Fachdidaktiker, Hochschullehrer, Lehrer, Vertreter der Schulverwaltung der Kultus- und Wissenschaftsministerien.

Im einzelnen sind folgende Vorträge mit anschliessender Diskussion vorgesehen:

10.11. Prof. Dr. *Wolf E. Traebert*: Wissenschaftsorientierung im naturwissenschaftlichen und technischen Unterricht: Zum Verhältnis von Fachwissenschaft und Fachdidaktik

Prof. Dr. *Helmut Dahmcke*: Legitimation und Strukturen von naturwissenschaftlichem Unterricht am Beispiel des Physikunterrichts

Prof. *Burkhard Sachs*: Legitimation und Strukturen von Technikunterricht

11.11. Prof. Dr.-Ing. *Martin Füssel*: Naturwissenschaften und Technik: Überschneidungen und Abgrenzungen – aus der Sicht des Technikunterrichts

Prof. Dr. *Klaus Weltner*: Naturwissenschaft und Technik: Überschneidungen und Abgrenzungen – aus der Sicht des naturwissenschaftlichen Unterrichts

Dr. *Jürgen Teichmann*: Naturwissenschaft und Technik: Der historische Wandel ihres Verhältnisses

Programme sind erhältlich bei der VDI-Hauptgruppe «Der Ingenieur in Beruf und Gesellschaft», Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1.

## Buchbesprechungen

### Sicherheit in der Chemie

Sicherheitstechnik, Arbeitsschutz, Gefährliche Stoffe. Von *Helmut K. Schäfer*. 1979. 128 Seiten, 12 Bilder, 10 Tab., Carl Hanser Verlag München/Wien. Kartoniert: DM 32,-.

Das Buch behandelt in knapper Form die wichtigsten Gebiete der Sicherheitstechnik in der chemischen Industrie. Gemäss der Absicht des Verfassers richtet es sich an «Chemiker und Ingenieure in der Planung, Produktion und Forschung, an Sicherheitsfachkräfte, Betriebsführer, Laboranten und Belegschaftsvertreter». Mit Ausnahme der letzten zwei bis drei Kategorien dürften aber die obgenannten Personen wenig Neues in diesem Werk finden, wenn sie sich in der Masse mit der Sicherheitstechnik befassen, wie es ihr Beruf erfordert. Die Behandlung eines so breiten Gebietes auf so wenig Raum zwingt den Verfasser, die Themen z. T. zu kurz zu behandeln.

Unter dem Titel «Sicherheitskonzept einer chemischen Produktionsanlage» wird z. B. von den analytischen Methoden nur die Fehlerbaumanalyse erwähnt, und zwar um sie zu kritisieren, währenddem die wichtigen analytischen Techniken (wie Systemanalyse, Hazard Operability Study, MORT, usw.) mit keinem Wort erwähnt werden. Auch der Abschnitt über die brennbaren Flüssigkeiten befasst sich praktisch ausschliesslich mit deren Lagerung, während die Handhabung im weiteren Sinne (in den Produktionsbetrieben und in den Laboratorien zum Beispiel) nicht behandelt wird.

Trotz allen diesen Einschränkungen, die im übrigen vom Verfasser sicher zum grossen Teil gewollt wurden, behält das Buch seinen Wert, wenn es als das betrachtet wird, was es tatsächlich ist: Eine kleinere, kommentierte Bibliographie der bestehenden Sicherheitsvorschriften und -richtlinien, in der man hie und da nach einer Literaturangabe nachschlagen kann. In diesem Sinne ist es ideal für alle diejenigen – wie z. B. die Studenten der Chemie und der Verfahrenstechnik – die schnell einen Einblick in dieses

Fachgebiet nehmen möchten. Es wäre sicher sehr wünschenswert, dass alle frisch diplomierten Chemiker und Ingenieure beim Verlassen der Schule mindestens solche elementaren Kenntnisse der Sicherheitstechnik hätten.

*R. Cettuzzi*

### Otto Hahn, Begründer des Atomzeitalters

Eine Biographie in Bildern und Dokumenten. Von Dietrich Hahn. Grossalbumformat 23 × 32 cm, 356 Seiten, 722 Bilder, List-Verlag, München, 1979. DM 98,-.

Ein ganz und gar ungewöhnliches Buch. Sowohl dem Inhalt als dem Format nach. Ein Foliant von knapp 4 cm Dicke, der auf 351 Seiten mit Fotos, Handschriften und vielen (seltenen) Dokumenten schon durch deren unkonventionelle Anordnung Neugier erweckt. Auf einen grossen und uns Heutigen allen bekannten Wissenschaftler: *Otto Hahn*. Berufen und ungerufen haben Zeitgenossen – auch solche, die ihn nicht einmal kannten – seine Entdeckung der Atomkernspaltung beschrieben, verdammt, hochgelobt. Der Enkel *Dietrich Hahn*, sich bescheiden «Herausgeber» nennend, nahm den 100. Geburtstag seines Grossvaters zum Anlass, diesen einfachen, gütigen, in seinem Fleiss kaum zu übertreffenden, keinen Extravaganzen frönenden Gelehrten in seiner wahren Gestalt vorzustellen. Und dies, ohne die Fülle der weit über 700 Dokumente zu kommentieren. Dafür lässt er Briefe sprechen, Schriften, Zeitungsberichte, seltene Fotografien, Begegnungen mit grossen und kleinen Zeitgenossen. Behutsam und voller Liebe ordnete Dietrich Hahn das aus 89 Lebensjahren Zusammengetragene zu einer faszinierenden Biographie des Mannes, mit dem das Atomzeitalter begann. Er setzte Werk und Mensch ein Denkmal, verständlich und begreifbar für jeden, er stellte es mitten hinein in lebendig gestaltetes Zeitgeschehen und schuf eine Fundgrube für die Nachfahren.

Kein Rezensent könnte die Motive, die zu diesem aussergewöhnlichen Werk führten, besser erläutern, als der Autor selbst. Dietrich Hahn schreibt u. a. in seinem glänzend formulierten Vorwort: «Meine vordringlichste Absicht war, die sich aneinanderreihenden ‚historischen Momente‘ in der angestrebten Einheit von Ort und Zeit optisch so lebendig und informativ wie möglich festzuhalten. Dabei möchte ich zeigen, dass Hahn, den man in der breiten Bevölkerung ausschliesslich mit Uranspaltung, Atombombe und Kernenergie identifiziert, bereits 1905 zahlreiche für Chemie, Physik und Geologie bedeutsame Entdeckungen gemacht und Methoden erarbeitet hat. Angesichts des alles überragenden Experiments von 1938 sind diese weniger folgenreichen Erkenntnisse heute fast vergessen. Hahn war kein Intellektueller, der sich über sich, seine Entdeckungen oder seine Umwelt in literarisch ‚verwertbarer‘ Weise geäussert hätte. Philosophieren, interpretieren, spekulieren war ihm fremd. Wer daher nach gedanklich stilistisch geschliffenen Sätzen sucht, wird enttäuscht sein. Hahns Stärken – nicht nur im wissenschaftlichen Bereich – lagen auf ganz anderen Gebieten, die sich oftmals als wertvoller erwiesen. *Carl Friedrich von Weizsäcker* schrieb mir einmal, er habe ‚selten einen Menschen getroffen, der in so völlig bescheidener Form so weise war wie er‘. Diese Einschätzung trifft wohl am ehesten zu.» – «*Otto Hahn* spricht in seinen Memoiren von der ‚besonderen Verantwortung‘, die er nach dem Tode meiner Eltern mir gegenüber empfand. Dadurch, dass sich seit Jahren westliche wie östliche Schriftsteller, Historiker und Journalisten des Themas Hahn bemächtigt haben, fühle ich mich verpflichtet, das Bild Hahns in der Öffentlichkeit so umfassend wie möglich zu vertiefen, gegebenenfalls in einigen Punkten zu korrigieren. Auch ich fühle dem Andenken meines Grossvaters gegenüber, den ich wegen seiner immensen Güte geliebt und bewundert habe, eine ‚besondere Verantwortung, die nach besten Kräften wahrzunehmen ich mich bemühe.‘» Und das ist es, was man beim Betrachten und Lesen dieses Buches mit fast erregender Intensität spürt.

*Alexander Dées de Sterio*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### ICP/5000-System – ein neues Konzept in der Atom-Spektroskopie

Durch einen neuentwickelten ICP-Zusatz lässt sich jetzt das schon bekannte Atom-Absorptions- und Emissions-Spektrophotometer 5000 zum ICP/5000-System erweitern. Dieses System ist die einzige auf dem Markt angebotene Gerätekombination, mit dem sowohl in Atom-Absorption (mit Flammen-, Graphitrohr-, Kaltdampf- oder Hydrid-Technik) als auch in Plasma-Emission gemessen werden kann. Die Wahl der Betriebsart (ICP oder AAS) erfolgt durch Umklappen eines einzigen Spiegels. Die für den AAS-Betrieb gewählte Atomisierungseinrichtung, z.B. Flamme, Graphit- oder Quarzrohr, bleibt auch während der Messung mit ICP in Emission im Gerät eingebaut.

Durch die vollautomatische Einstellung aller für AAS oder ICP erforderlichen Betriebsparameter bietet das System ideale Voraussetzungen für die automatische, sequentielle Multi-Element-Bestimmung. Bei ICP-Messungen ermöglicht der durch einen externen Computer gesteuerte Schrittmotor für den Wellenlängenantrieb zudem die optimale, dynamische Korrektur des Strahlungsuntergrundes in unmittelbarer Nähe der Analysenlinie. Ein Software-Paket für die zu diesem System gehörende Datenstation enthält unter anderem komplette analytische Methoden (für ICP-Emission) für die meisten Elemente. Damit lassen sich pro Analysenzyklus bis zu 20 verschiedene Elemente automatisch sequentiell bestimmen. Ausserdem ist natürlich die individuelle Eingabe von Parametern für spezielle Methoden und das Speichern und Wiedereinlesen dieser Daten über Floppy Disketten möglich.

Die hohe spektrale Auflösung des Monochromators von besser als 0,03 nm ist eine weitere wichtige Voraussetzung für korrekte ICP-Messungen. Mit einem holographischen Gitter für den UV-Bereich und einem konventionell geritzten Gitter für den VIS-Bereich (jedes hat eine wirksame Fläche von 84 × 84 mm) garantiert der Monochromator energiereiches Arbeiten über den Spektralbereich von 170 bis 900 nm.

Für Messungen im fernen UV (z.B. Schwefel oder Phosphor) lassen sich der Monochromator und die Überführungsoptik spülen.

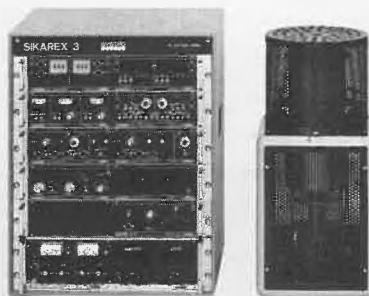
Die induktiv gekoppelte Plasma (ICP)-Emissionsquelle in diesem System arbeitet frequenzstabilisiert bei 27,12 MHz mit einer variablen Leistung bis zu 2,5 kW.

Leserdienst 23

### Wie Explosions-Risiken untersuchen?

Wie kann auf zuverlässigste Art das thermische Explosions-Risiko chemischer Verbindungen und Reaktionsgemische untersucht werden? Dazu steht das *Sikarex-3* in ausgereifter Version zur Verfügung. Es wurde aus den praktischen Bedürfnissen der chemischen Industrie heraus entwickelt und erlaubt, je nach Ausbaustufe folgende Messmethoden:

- adiabatische Kalorimetrie
- quasi-isotherme Kalorimetrie
- echt isotherme Kalorimetrie
- automatische Korrektur der Wärmekapazität des Probengefässes
- Screeningzusatz für 3 Proben
- Autoklav bis 100 bar



Dieses Gerät bietet heute die meisten Möglichkeiten und ist zudem so gebaut, dass Verpuffungen durchgeführt werden können, ohne eine Zerstörung des Gerätes. Zudem ist ein grosses Probenvolumen bei hoher Empfindlichkeit die beste Voraussetzung für zuverlässige Aussagen im späteren Prozessbetrieb. Dank dem günstigen Preis ist dieses Gerät auch für den Kleinbetrieb geeignet.

Leserdienst 24

### Lösungsmittelrückgewinnung

Alle Betriebe, die für irgendwelche Reinigungsarbeiten entsprechende Lösungsmittel einsetzen, wissen, welche Probleme begin-

nen, wenn das Lösungsmittel zu stark verschmutzt ist und durch neues Material ersetzt werden muss.

Aufgrund der verschärften Umweltschutzgesetze ist der Verbraucher dieser Lösemittel verpflichtet, den Nachweis zu erbringen, wohin diese verschmutzten Lösemittel gelangen und wer die Vernichtung – oder evtl. Aufbereitung – übernimmt.

Oft sind es die Lieferanten selbst, die sich bereit erklären, die verschmutzten Lösemittel im Zuge der Neuankunft zurückzunehmen. Gleichzeitig werden hiermit die Vernichtungssorgen an den Lösemittel-Lieferanten weitergegeben, so dass heute viele dieser Unternehmen beschlossen haben, sich der ganzen Problematik zu entledigen, indem sie keine verschmutzten Lösemittel mehr annehmen.

Teurer wird die Angelegenheit, wenn der Verbraucher selbst Industiemüllgesellschaften ansprechen muss, die sich auf die Vernichtung von derartigen industriellen Schadstoffen spezialisiert haben. Ein heimliches Vernichten durch Wegschütten oder Verbrennen kann heute teuer zu stehen kommen. In allen Fällen muss neues sowie verschmutztes Material entsprechend gelagert werden, um den Betrieb und die notwendigen Reinigungsintervalle nicht zu stören. Das verbrauchte und verschmutzte Lösemittel muss durch neues ersetzt werden, und denkt man an die vergangene Verteuerung der Rohstoffe, so sind auch diese laufenden Kosten, die an sich schon teuer genug sind, noch höher geworden.

Seit mehreren Jahren gibt es Geräte, die Lösemittel wie Trichloräthylen und Perchloräthylen reinigen können. Diese Geräte sind entweder direkt an dem Reinigungsbecken angeschlossen oder können bei kleineren Mengen befüllt – und somit als eigene kompakte Reinigungsanlage –, die verschmutzten Lösemittel als neuwertig zurückgewinnen.

Wie sieht es jedoch mit Lösemitteln aus, die brennbar sind, die eine Zündtemperatur von 250°C und darüber haben und somit den Ex-Verordnungen unterliegen? Auch hier gibt es bereits Mittel- und Grossanlagen, die mit Dampf erhitzt und bei denen die verschmutzten Lösemittel über Kohleaktivfilter gereinigt werden. Die Kosten dieser Anlagen sind oftmals in einer Grössenordnung, die für Klein- und Mittelverbraucher von Lösemitteln unrentabel sind.

Neu auf dem Markt ist nun ein Gerät, das selbst bei 50 Liter Lösemittelverbrauch pro

Woche wirtschaftlich ist und somit besonders Klein- und Mittelbetrieben eine echte Problemlösung bietet.



Es handelt sich hier um ein Gerät, das im Ex-Bereich arbeiten kann und ein Fassungsvermögen von 50/100, beziehungsweise 200 Litern hat. Das Reinigungsverfahren basiert auf dem bewährten Destillierprinzip und gewährleistet, dass sauberes, klares Original-Lösemittel zurückgewonnen wird. Das verschmutzte Material, das sich im Innenbehälter befindet, wird elektrisch (4,5 bzw. 9 kW) bis zur Siedetemperatur erhitzt. Die entstehenden Dämpfe werden über einen wassergekühlten Kondensator wieder verflüssigt und in einem Auffangbehälter zugeführt. Da in den meisten Fällen Lösemittelgemische vorliegen, spricht man in diesen Fällen nicht von einem Siedepunkt, sondern einem Siedebereich. Das Gerät unterliegt keinem Verschleiss und muss während des Betriebes nicht beaufsichtigt werden. Nachdem das Material eingefüllt ist, wird die Anlage eingeschaltet und stellt sich nach Beendigung des Destillationsprozesses automatisch ab. Durch entsprechende Thermostate kann das Gerät mit der gewünschten Temperatur gefahren werden und während des Betriebes durch angebrachte Thermometer überwacht werden. Verschiedene Sicherheitseinrichtungen schalten im Störfälle die Anlage selbsttätig ab. Die Reststoffe, die im Innenbehälter verbleiben, können durch einen Ablasshahn in flüssiger Form abgelassen werden. Bei Lösemitteln, die mit 2-Komponentenmaterialien verschmutzt sind, gelieren oder kristallisieren die Reststoffe. Diese können dann problemlos mit einer Hebeschaufel durch die Befüllungsöffnung herausgehoben werden. Ein Aushärten der 2-Komponentenmaterialien erfolgt nicht, da das entsprechende Mischungsverhältnis zwischen Harz und Härter nicht erreicht wird, oder eine Reaktion bzw. Aushärtung vorher be-

reits stattgefunden hat. Bei Lackresten und anderen breiigen Materialien kann ebenfalls einwandfrei gereinigt werden.

Die Reststoffe sind als Industriemüll anzusehen und müssen entsprechend dem Abfallbeseitigungsgesetz behandelt werden. Um unnötige Dampf- und Gasentwicklung zu vermeiden (hier müssen die Verordnungen über gefährliche Arbeitsstoffe beachtet werden) muss das Gerät im kalten Zustand befüllt werden. Eine entsprechende Deckelverriegelung sichert dies ab. Je nach Art des Lösemittels sowie Verschmutzungsgrad wird eine Destillationsleistung von 15–60 Liter pro Stunde erreicht. Bei grösserem Lösemittelverbrauch kann ein kontinuierlicher Betrieb erfolgen, so dass das Gerät auch rund um die Uhr gefahren werden kann. Je nach Verschmutzungsgrad sind entsprechende Reinigungsintervalle einzubauen. Die Anschaffungskosten einer derartigen Anlage sind erstaunlich günstig. Bei einem Lösemittel, das in der Anschaffung und Beseitigung Fr. 1.50 pro Liter kostet, hat sich die Anlage bei ca. 80–100 Füllungen amortisiert.

Es ist zu erwarten, dass die Umweltschutzbestimmungen weiter verschärft werden, so dass selbst Kleinstbetriebe gezwungen sein werden, sich mit diesen Themen zu beschäftigen. Die hierfür angebotenen Problemlöser helfen, die neuen Kosten und Sorgen zu reduzieren. **Leserdienst 25**

### Simultan-RFA-Spektrometer PW 1600/10 mit Mikroprozessor-Steuerung

Philips hat ein neues Simultan-Röntgenspektrometer PW 1600/10 in sein Programm aufgenommen, das äusserste Anpassung an einen hohen Probendurchsatz und kürzeste Analysenzeiten gewährleistet.



Das PW 1600 umfasst die neuesten Entwicklungen hinsichtlich Mikroprozessorsteuerung und modularer Konzeption, um höchste Schnelligkeit, maximale Flexibilität und einfachste Bedienung zu garantieren. Es kann als selbständig arbeitendes Analysengerät oder als integriertes Element in einem automatischen Prozesssteuersystem eingesetzt werden.

Der Mikroprozessor ist in das System integriert, und die Bedienung erfolgt über das Tastenfeld eines Druckers oder Daten-

sichtgerätes. Ein universelles Interface erlaubt den Anschluss an alle Mini- und Grosscomputer. Komplette Applikationssoftware ist verfügbar für die Minicomputer Philips P 800 und DEC-PDP 11.

Das neue PW 1600/10 ist einerseits für die Aufnahme von 28 Festkanälen für die schnelle Simultan-Analyse konzipiert, andererseits erlauben Scanning-Kanäle die Identifizierung und Konzentrationsbestimmung für Sonderanalysen. Der Einsatz von gekrümmten Kristallen für alle Kanäle ergibt bessere Linientrennung und wesentlich höhere Intensitäten, wie sie mit dem neuen Detektorsystem verarbeitet werden können. Das PW 1600/10 bietet die Möglichkeit der Ferndiagnose mittels Telefon. Datenübertragungs-Modems erlauben dem Ingenieur in der zentralen Service-Stelle, Fehler-Lokalisierungs-Programme zu aktualisieren und in Echtzeitbetrieb zu überwachen, so dass sofort Reparaturanweisungen erteilt werden können. **Leserdienst 26**

### Silfix-Reagenzien zur Herstellung von chemisch gebundenen Phasen für LC und HPLC

sind die ersten gebrauchsfertigen Reagenzien für eine einfache und kostengünstige Herstellung von qualitativ hochwertigen «chemisch modifizierten Adsorptionen» (z.B. Reversed Phase) für die Chromatographie. Mit Silfix-Reagenzien wird durch einfache Vorgänge eine optimale und reproduzierbare monomolekulare Bedeckung der Oberfläche des anorganischen Trägers erreicht. Durch die Bindung von verschiedenen organischen Substanzen der Silfix-Reagenzien an der Festkörperoberfläche (z.B. Kiesegel, Glas, Aluminiumoxid usw.) werden nicht nur deren chemische und physikalische Eigenschaften aber hauptsächlich auch die Sorptionseigenschaften, die für die chromatographische Trennung entscheidend sind, wesentlich und gezielt verändert.

Die organischen Molekeln der Silfix-Reagenzien werden mit der Oberfläche des anorganischen Trägers über eine  $-\text{Si}\equiv\text{C}-$  Bindung gebunden und dadurch hydrolysenstabil (von pH 1 bis 9) und temperaturbeständig (bis ca. 230°C).

Jeder kann selber auswählen die gewünschte Qualität des anorganischen Trägers und mit Silfix-Reagenzien bestimmen die Art der Modifizierung, d.h. vollständige oder partielle Modifizierung, sowie Einzel- oder Mischmodifizierung mit zwei oder mehreren funktionellen Gruppen.

Im Scilab-Verkaufsprogramm sind Silfix-Reagenzien zur Modifizierung mit: Dimethyl-, Octyl-, Octadecyl-, Phenyl-, Nitril-, Epoxi-, und vicinalen alkoholischen Hydroxi-Gruppen.

30 ml Silfix-Reagenzien genügen zur Modifizierung von 50 g Trägers.

**Leserdienst 27**

### PTFE Membran-Vakuumpumpen für den universellen Laboreinsatz

Selbst aggressive Gase und Dämpfe können mit diesen Vakuumpumpen gefördert werden.

Alle gasführenden Teile sind aus Teflon oder durch Teflon-Coating optimal korrosionsgeschützt. Daher ergibt sich für diese Vakuumpumpen ein universeller Einsatzbereich in jedem Labor.



Zusätzlich sind diese Membran-Vakuumpumpen 100% ölfrei, wodurch eine unverfälschte Gasförderung gewährleistet ist. Die Pumpen sind verwendbar bis 8 mbar Endvakuum bzw. als Förderpumpen bis 0,3 bar Überdruck.

Die max. Förderleistung liegt bei 38 l/min. Diese tragbaren Laborgeräte werden in ein- und zweiköpfiger Ausführung gebaut und sind völlig wartungsfrei.

Ein wesentlicher Vorteil dieser PTFE-Labor-Vakuumpumpen ist der günstigere Preis – verglichen mit einer Edelstahlausführung – und die leichte Handhabung durch ein geringeres Gewicht.

Leserdienst 34

### Feuchte- und Temperaturmessgeber für Einzelprobenmessungen

Der Novasina Proben-Messgeber für die Bestimmung der Gleichgewichtsfeuchte und Temperatur von faserigen, flockigen, körnigen und schnitzelförmigen Stoffen, sowie Granulaten, Emulsionen und Lösungen wurde verbessert.



Der Messgeber lässt sich durch den Bajonett-Verschluss leicht auf die Messplatte mit der Probenschale aufsetzen. Dank besserer Dichtung und kleinerer Metallmasse konnte die Ansprechzeit verkürzt und die Genauigkeit erhöht werden.

Der Arbeitsbereich des Messgebers ist für Feuchte: 2 ... 100% rF  
für Temperatur: -20 ... 80° C



Der tatsächliche Messbereich hängt von verwendetem Auswertegerät ab. Die Genauigkeit beträgt  $\pm 1,5\%$  rF und  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Gegen Verunreinigung und Aggressionen am Geber existieren verschiedene Vorfilter, die leicht ausgewechselt werden können. Der neue Messgeber enBS kann an jedes Novasina Auswertegerät angeschlossen werden. Die Novasina Instrumenten-Palette umfasst Digitalanzeiger, Analoganzeiger, Messumformer, Registriergeräte oder Kombinationen davon.

Leserdienst 35

### Die verbesserte Gas-Filterpistole GF-25A: Waffe gegen den Schmutz

Der reine Luft- und Gasstrahl dieser Sauberkeitswaffe ermöglicht es, Staub und Schmutz bei kritischen Arbeits- und Fertigungsprozessen einfach wegzublasen.



Die neue, verbesserte Gas-Filterpistole GF-25A erzeugt einen gerichteten, partikel- und (bei Bedarf sogar) keimfreien Luft- oder Gasstrom. Das neugestaltete, federleichte und handliche, aus poliertem Leichtmetall gefertigte Gerät besitzt jetzt an seiner Ausgangsöffnung einen normierten Luer-Lock-Anschluss zum Aufsetzen der gebrauchsfertigen Acrodisc®-Einwegfilter mit Porenweiten von wahlweise 0,2  $\mu\text{m}$ , 0,45  $\mu\text{m}$ , 1,2  $\mu\text{m}$  oder 5  $\mu\text{m}$ . Aber auch andere geeignete Filtervorsätze lassen sich problemlos montieren. Über ein  $\frac{1}{4}$ " Innengewinde im Griff der Pistole kann diese an jede beliebige Druckquelle angeschlossen werden. Bei Verwendung von Acrodisc®-Filterhaltern können Gase mit Drücken bis zu  $5,3 \cdot 10^5$  Pa (5,3 bar) «verschossen» werden. Und nach getaner Arbeit wird diese polyvalente Gas-Filterpistole ganz einfach am praktischen Aufhängeloch an den Nagel gehängt.

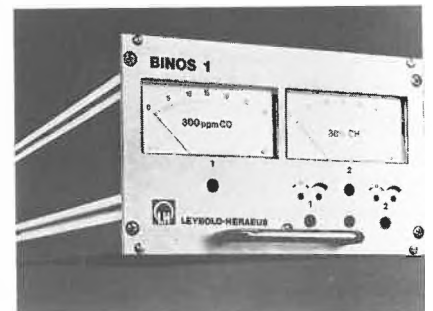
Die neue, verbesserte Gas-Filterpistole GF-25A eignet sich hervorragend zum Sauber-

blasen von Bohrungen, Düsen, Öffnungen, Leitungen sowie zum Sauberblasen von Flächen, Gefäßen, Rohren etc. in Fabrikation, Montage, Werkstatt und Labor.

Leserdienst 36

### Infrarot-Gasanalysator Binos für die selektive Multigasanalyse

Auf der diesjährigen «Analytica» informierte Leybold-Heraeus über neue Applikationen innerhalb der NDIR-Gasanalyse. Gezeigt wurde u. a. ein in der Lungendiagnostik bewährtes IR-Gerät zur  $\text{CO}_2$ -Aufzeichnung in der Respirations-Phase (Binos 6C). Ausserdem wurde ein zur Wasserdampf-Bestimmung ausgelegter Analysator, der sich auch zur Feuchtemessung in der Pflanzenphysiologie eignet, gezeigt.



Drei interessante Neuentwicklungen dieser Arbeitsgruppe standen ebenfalls im Brennpunkt:

Ein IR-Analysator zur Messung heisser Gase (z. Zt. bis  $180^\circ\text{C}$ ) für den Einsatz bei:

- stark korrosiven, heissen Gasen
- der Wasserdampf-Messung bis zu 100 Vol.-%
- Konzentrationsbestimmung von Gasen hoher Taupunkte.

Eine kompakte Analyseneinheit zur Überwachung des Halothan-Pegels im medizinischen Bereich mit Alarmgeber.

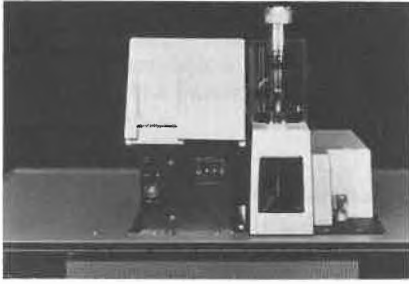
Und ein UV-Photometer zum Chlornachweis mit automatischer Empfindlichkeitskontrolle stand ebenfalls bereit.

Weitere Informationen zur selektiven Bestimmung infrarotaktiver Gase und Dämpfe, Frigene, Lösungsmitteldämpfe u.a. erhalten Sie mit:

Leserdienst 37

### Neuer Brechungsindex-Detektor für die Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie

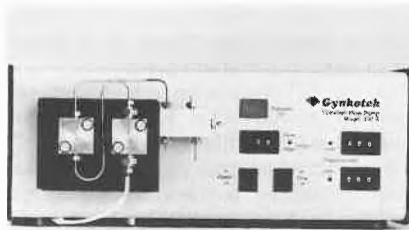
Hewlett-Packard kündigt den neuen Brechungsindex-Detektor HP 79877 an, der kombiniert mit den Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographen der Serie HP 1080 auch die Analyse von Substanzen wie Zuckern oder Kohlenwasserstoffen erlaubt, die keine Absorption im sichtbaren oder ultravioletten Bereich des Lichtes zeigen. Dieser Detektor ergänzt somit das jetzige Angebot, UV-Detektor mit fester und variabler Wellenlänge. Eine problemlose Hand-



habung des neuen Detektors ist durch einige konstruktive Besonderheiten gewährleistet. Die Verwendung einer Diode (LED) als Lichtquelle mit 950 nm Wellenlänge reduziert die thermische Stabilisierungszeit des Systems auf wenige Minuten. Die direkte Integration des Detektors in die Flüssigkeits-Chromatographen der Serie HP 1080 garantiert kurze Verbindungskapillaren und damit gute thermische Langzeitstabilität. Signalausgänge für Schreiber, Integratoren und Analog/Digitalwandler sowie ein Polaritätsumschalter für die Inversion negativer Peaks komplettieren seine Ausstattung. Der HP 79877 ist mit allen Flüssigkeits-Chromatographen der Serie HP 1080 zu kombinieren und kann auch nachgerüstet werden. **Leserdienst 38**

### HPLC-Pumpe für anspruchsvolle Anwender

Neue HPLC-Pumpe von Gynkotek, speziell für Routineanalytik ausgelegt und in jedem beliebigem HPLC-Analysensystem einsetzbar. Unter routinemässig vorkommenden, weitgehend gleichbleibenden Analysenbedingungen, ist konstante Förderleistung und auch ohne Pulsdämpfer, am Trennsäulenausgang gemessen, praktisch



pulsfreie Förderung gewährleistet. Im unteren Förderleistungsbereich nahezu geräuschloser Betrieb. Dem Verdrängersystem liegen zwei mit federbelasteten PTFE-Ringelementen gedichtete Saphirkolben eines Durchmessers von 5 mm zugrunde. Ein konstant drehender Federn/Nocken-Antrieb bewegt die beiden Kolben mit unterschiedlicher Hubhöhe so, dass einer zusammen mit einem ventilbestückten Pumpenkopf als «Arbeitskolben» und der andere, im Zusammenspiel mit einem Pumpenkopf ohne Ventile, als «Ausgleichskolben» wirkt. Ein kontinuierliches Fördern kommt dadurch zustande, dass der Arbeitskolben während des Verdrän-

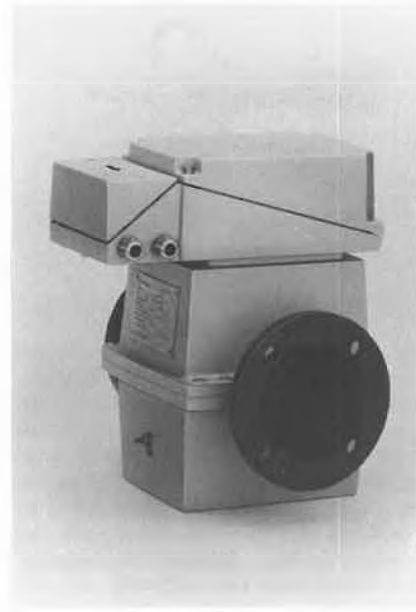
gens entsprechend der vorgewählten Förderrate fördert und gleichzeitig den in Serie nachgeschalteten Ausgleichspumpenkopf füllt. Dieser dient als Speicher und wird, während der Arbeitskolben den Saughub ausführt, durch den Ausgleichskolben entleert.

Die Wartung ist besonders erleichtert durch lückenlose, in allen elektrischen und mechanischen Untereinheiten leicht zugängliche und einsehbare Modulbauweise. Antriebsplatine und elektrische Baugruppen steckbar und ohne spezielles Abgleichen vom Anwender austauschbar. Pumpenköpfe und Ventile in einfacher Weise in sämtliche Einzelteile zerlegbar.

**Leserdienst 39**

### «COPA», der magnetisch-induktive Durchflussmesser in Kompaktausführung

Mit dem magnetisch-induktiven Durchflussmesser in Kompaktausführung «COPA» wurde der Wunsch vieler Anwender erfüllt, den Messwertaufnehmer und den Messumformer zu einem Gerät zu vereinen. Auch diese Geräte arbeiten mit dem bewährten pulsierenden Gleichfeld, das drei sehr wesentliche Vorteile hat: sehr genaue Messung, absolut stabiler Nullpunkt und geringe Leistungsaufnahme.



Der Kompakt-IDM «COPA» ist in den Nennweiten DN 15 bis DN 250 lieferbar. Die Auskleidung kann zwischen den bekannten Werkstoffen wie Hartgummi, PTFE, usw. ausgewählt werden. Als Ausgangssignale stehen 0/4 bis 20 mA und ein normierbarer Impulsausgang zur Verfügung. An dem normierbaren Impulsausgang kann ein elektronischer oder elektromechanischer Impulszähler direkt betrieben werden.

Die Kompaktausführung reduziert den Aufwand für die elektrische Installation

auf ein Minimum: nur je ein Kabel für die Hilfsenergie und für jedes Ausgangssignal ist erforderlich.

Der IDM «COPA» kann auch in explosionsgeschützter Ausführung geliefert werden. Bei Ex-Geräten ist der Analogausgang immer eigensicher.

Die neue Kompaktbauweise ermöglichte eine spürbare Preissenkung. Damit lohnt sich jetzt auch ein Vergleich mit den Kosten für Drosselgeräte (z.B. Blendenmessung).

**Leserdienst 40**

### Neu bei der Digitana. Kipp Analytica-HPLC-System

Das Kipp-System 9200 wurde für die heutigen Bedürfnisse der Flüssigchromatographie-Labors entwickelt und gewährleistet die einfache Handhabung für die Basis- und Routinearbeit wie auch die erforderliche Genauigkeit für anspruchsvolle Forschung.

Das System 9200 HPLC bietet die Wahl isokratischer Arbeiten oder mittels Gradienten unter Mikroprozessorkontrolle. Die wesentlichen Merkmale des höchst flexiblen Systems sind manuelle oder automatische Probeninjektion, Raumtemperatur oder Temperaturerhöhung sowie eine umfassende Detektorauswahl samt einem neuen coulometrischen Detektor.

Eine Erweiterung nach dem letzten Stand der Technik ist jederzeit möglich, beim bisherigen oder auch zukünftigen System.

Die Unterlagen stellen wir Ihnen gerne zu.

**Leserdienst 41**

### Hach BSB<sub>5</sub>-Gerät

Der biologische Sauerstoffbedarf (BSB)-Test ist eine der wichtigsten analytischen Bestimmungen in der Abwasserchemie. Mit dem neuen Hach BSB<sub>5</sub>-Gerät ist es möglich, den biologischen Sauerstoffbedarf mit 6 Proben gleichzeitig, auf einfache Art zu ermitteln.

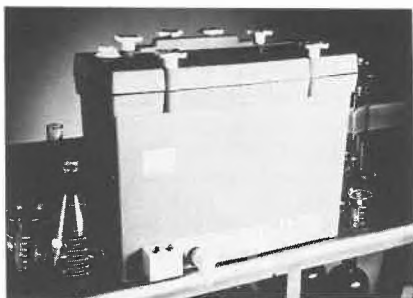
- minimale Probenvorbereitung
- keine Titration oder Verdünnungen notwendig
- Rührwerk ermöglicht natürliche Bedingungen
- direktes Ablesen des Sauerstoffbedarfs in mg/l
- Messbereiche: 0-35, 0-350 mg/l BSB
- luftdicht verschlossenes System vermeidet barometrische Einflüsse
- braune Glasflaschen verhindern Algenwachstum
- spezieller Kelch, gefüllt mit KOH entfernt entstehendes CO<sub>2</sub>
- einfache Handhabung

Verlangen Sie weitere Unterlagen mit:

**Leserdienst 42**

### Milli-R/Q ersetzt Destillen

Der Ersatz der Destille war oftmals der Traum eines jeden Technikers oder Laboranten, der viel kostbare Zeit und Mühen aufwenden musste, um Salzbildungen, Kesselstein und andere Ablagerungen von Destillen zu entfernen. Aus diesem Grunde ist die Verfügbarkeit eines neuen Systems, welches Wasser mit höherer Reinheit selbst als doppelte Destillation bei direktem Leitungswasseranschluss und ohne den Bedarf an kostbarer Energie erzeugen kann, eine gute Nachricht für alle Laboratorien, die einen Bedarf an gereinigtem Wasser – gleich für welche Anwendungen – haben.



Das Milli-R/Q System von Millipore erzeugt pro Tag 25 Liter Wasser mit einem Widerstandswert besser als 1 Megohm.cm und beinhaltet einen integrierten 20 Liter Vorratsbehälter. Das System ist kompakt (53 × 42 × 41 cm), frei aufstellbar und benötigt lediglich einen Leitungswasseranschluss.

Das Gehäuse aus gegossenem Polypropylen enthält drei verschiedene Patronenelemente zur Wasserreinigung. Das erste Element ist ein Vorfilter, dem eine spiralgewickelte Umkehrosmose-Patrone aus Cellulose-Acetat nachgeschaltet ist. Das Wasser passiert anschliessend eine neuartige dreistufige Reinigungspatrone, die Aktivkohle zur Entfernung organischer Anteile, Mischbett-Ionenaustauscherharze zur Entfernung aller Partikel und Mikroorganismen grösser als 0,45 µm enthält.

Das Milli-R/Q Wasserreinigungssystem wird komplett mit allen Patronenelementen geliefert und ist sofort betriebsbereit.

Leserdienst 47

### Neues High-Speed Aufzeichnungssystem für sofortige Bewegungsanalysen

Die Polaroid AG bringt jetzt ein neues fotografisches Aufzeichnungssystem auf den Markt, das eine sofortige Analyse von Hochgeschwindigkeitsabläufen erlaubt. Derartige Vorgänge werden mit einer Filmgeschwindigkeit bis zu 300 Bildern pro Sekunde aufgenommen und können schon 90 Sekunden später in Farbe, in Zeitlupe oder als Einzelbilder ausgewertet werden, wofür fünf Vorführungsgeschwindigkeiten vom Einzelbild bis zum Normallauf mit 18 Bildern pro Sekunde eingestellt werden

können. Das Polaroid High-Speed Aufzeichnungssystem ist eine Weiterentwicklung des vor einem Jahr eingeführten 8 mm Sofortfilmsystems Polavision. Es soll in breiten Bereichen von Wissenschaft und Industrie, in der Forschung, bei der Qualitätskontrolle und im Produktionsprozess eingesetzt werden, wenn es darum geht, Hochgeschwindigkeitsvorgänge direkt am Ort und unmittelbar nach der Aufnahme zu analysieren. Zum Polaroid High-Speed System gehören die Polaroid Polavision Sofortfilm-Cassette, die neue Mekel 300 Instant Analysis Camera und der Polaroid Player mit Zeitlupe und Einzelbildschaltung, auch Analyzer genannt. Dieses portable Projektionsgerät lässt sich mit einem kleinen Fernsehgerät vergleichen. Die mit exakt einstellbaren Aufnahmefrequenzen zwischen 4 und 300 Bildern pro Sekunde gemachten Filme werden im Analyzer automatisch entwickelt und vorgeführt.

Eine handliche Fernbedienungseinheit ermöglicht dem Verwender die Filmbetrachtung – selbst bei Tageslicht – auf einem 30 cm Projektionsschirm mit Laufgeschwindigkeiten von 2, 4, 6, 9 oder 18 Bildern pro Sekunde. Ausserdem verfügt die Bedienungseinheit über Drucktasten für Standbild, Einzelbildschaltung und Schnellrückspulung zur Wiederholung einzelner Szenen.

Kernstück des Polaroid High-Speed Systems ist die denkbar einfach zu handhabende Polavision Sofortfilm-Cassette, die den Film und alle für die automatische Sofortentwicklung notwendigen Chemikalien enthält.

Nach der Belichtung wird die Cassette aus der Kamera genommen und in einen Schlitz auf der Oberseite des Analyzers gesteckt, wodurch die Entwicklung und anschliessende Vorführung des Films in Gang gesetzt wird. Nach der Filmvorführung spult sich der Film in der Cassette automatisch zurück und die Cassette wird ausgeworfen. Der Polaroid Polavision Sofortfilm ist ein Kunstlichtfilm und auf 3.400° Kelvin ausgelegt. Die Empfindlichkeit liegt bei 13 DIN. Bei der maximalen Aufnahme­geschwindigkeit von 300 Bildern pro Sekunde, wird der 11,8 m lange Film in 10 Sekunden belichtet.

Die von Polaroid vertriebene und speziell für die Polavision Cassette entwickelte neue Mekel 300 Analysis Camera ist ein kompaktes Präzisions-Aufzeichnungsgerät mit modernster technischer Ausstattung und einer Mikroelektronik, die hohe Zuverlässigkeit und einfache Handhabung gewährleistet. Einzigartig für Hochgeschwindigkeitskameras ist ein Sucher-Belichtungsmessungs-System mit Leuchtdioden-Anzeige im Sucher. Es ist elektronisch mit der Film-Empfindlichkeitseinstellung gekoppelt, so dass die Leuchtdioden korrekte Belichtung, Unter- oder Überbelichtung bei entsprechender Blendenöffnung anzeigen, unabhängig davon, welche Objektive, Filter oder Zwischenringe verwendet werden. Der

parallaxenfreie Spiegelreflexsucher hat ein verstellbares Okular, um Bildausschnitt und Scharfeinstellung zu erleichtern. Auch während des Filmens kann das Objekt durch den Sucher beobachtet werden.

Der Objektivanschluss der Kamera ist auf C-Gewinde ausgelegt. Jedes entsprechende Objektiv, das nicht länger als 5 mm über die Anschlussebene hinaus in die Kamera ragt, kann verwendet werden.

Der Rotorverschluss hat eine feste Öffnung von 90°. Die Belichtungszeit bei einer Aufnahme­geschwindigkeit von 300 Bildern pro Sekunde beträgt 1/1.200 Sekunde. Die Mekel 300 Aufnahmekamera verfügt über ein Präzisions-Transportsystem mit Sperrgreifer der einen absolut exakten Bildstand ermöglicht.

Die Bildfrequenz kann an einem Digital-Zählwerk stufenweise von jeweils einem Bild pro Sekunde von 4 bis zu 300 Bildern pro Sekunde mit einer Toleranz im gesamten Bereich von ± 2% oder 1 Bild eingestellt werden.

Eine Impulsschaltung stellt den Gleichlauf des Servomotors sicher. Dieser Servomotor arbeitet mit Netzgeräten niedriger Impedanz, die eine stabilisierte und gleichmässige Spannung zwischen 24 und 32 Volt abgeben. Die Stromaufnahme beträgt nominal 1,75 Ampère bei 300 Bildern pro Sekunde. Die Kamera hat ein 3 m langes Stromkabel mit integriertem Schalter. Die Kamera kann auf allen üblichen Stativen verwendet werden; Stativanschlüsse befinden sich am Kameraboden und an der Oberseite. Hier ist ausserdem ein Zubehörschuh angebracht. Zum Standardzubehör gehört ein Pistolengriff mit integriertem Auslöser für Freihandaufnahmen.

Mit einem Gewicht von 2,7 kg (ohne Objektiv) ist die Kamera sehr handlich. Das Aluminiumgehäuse und die mit dauerhaftem Vinyl verkleideten Seiten machen die Kamera stabil und auch für harten Einsatz geeignet.



Der Polaroid High-Speed Analyzer

Dank eines computergesteuerten Laufwerks können flimmerfreie Zeitlupenaufnahmen in verschiedenen Bildgeschwindigkeiten betrachtet werden. Dazu muss lediglich an der Bedienungseinheit der entsprechende Druckknopf betätigt werden. Dem Verwender stehen Zeitlupengeschwindigkeiten von 2, 4, 6, 9 oder 18 Bildern pro Sekunde (der Normalgeschwindigkeit) zur Auswahl. Andere Bedienungsknöpfe sind für Standbild, Einzelbildschaltung und Schnellrück-

spulung für Szenenwiederholungen vorhanden.

Der Polaroid Analyzer ist tragbar und mit einem kleinen Fernsehgerät vergleichbar. Er wird mit einer 12 Volt/100 Watt Halogenprojektionslampe bestückt, die über einen integrierten Kaltlichtspiegel verfügt, der das Bild durch Rückprojektion auf den Bildschirm mit einer Fresnellinse wirft. Der Analyzer besitzt eine rotierende Welle, die den Funktionsablauf logisch steuert. Ein elektronischer Schaltkreis prüft, ob die eingelegte Cassette bereits entwickelt ist und initiiert die entsprechenden mechanischen Vorgänge, um die Cassette automatisch zu entwickeln und 90 Sekunden später vorzuführen.

Der Analyzer wiegt 11 kg, hat die Abmessungen  $43 \times 30 \times 30$  cm und ist für 220 Volt/50 Hz Wechselstrom ausgerüstet.

Das neue Polaroid High-Speed Aufzeichnungssystem ermöglicht es jetzt, Hochgeschwindigkeitsvorgänge im Labor, in der Produktion und Fertigung sofort zu analysieren und solche Probleme direkt zu lösen, die früher nur mit grossem Zeitaufwand sowie mit grossem technischen Know-how anzugehen waren. Das neue System ist ein echtes «Sofortsystem», das auch ohne langes Training leicht zu handhaben ist. Routineuntersuchungen bei der Produktentwicklung und der Produktherstellung können nun ohne grosse Verzögerung direkt von den beteiligten Ingenieuren durchgeführt werden. Dadurch, dass Korrekturen und Verbesserungen sofort vorgenommen werden können, hilft das Sofortfilm-Aufzeichnungs- und Analyse-System, Arbeitszeit und Produktionsausfall durch Maschinenstopp auf ein Minimum zu reduzieren. Das Polaroid High-Speed Aufzeichnungssystem wird durch die Abteilung Fachprodukte der Polaroid AG, Zürich, vertrieben. Der Anschaffungspreis für das komplette System (inkl. Hilfsmittel wie Stative und Leuchten) liegt bei ca. Fr. 19000.-.

Leserdienst 48

### LC-75, ein neuer UV-Detektor für die Flüssigchromatographie

Perkin-Elmer stellt mit diesem neuen Detektor für die Flüssigchromatographie den Nachfolger des erfolgreichen HPLC-UV-Detektors LC-55 vor. Mit einem spezifisch auf die Flüssigchromatographie abgestimmten Strahlengang, bietet dieses neue Gerät eine wesentlich höhere Empfindlichkeit (Faktor 3 im Vergleich zum LC-55) bei einem Basislinienrauschen von  $1 \times 10^{-4}$  A<sub>1</sub> cm pp.

Diese Werte setzen neue Aspekte im Vergleich mit allen zur Zeit erhältlichen UV-Detektoren für die HPLC.

Seine Bedienungsfreundlichkeit lässt sich an Hand der wenigen notwendigen Einstellfunktionen beschreiben:

1. Ein Netzschalter für Lichtquelle, Lampenzündung und Elektronik

2. Einstellung der Wellenlänge
3. Grob- und Feineinstellung für den Nullabgleich
4. Tastatur für den Ausgangsabschwächer



Das Ergebnis ist eine Reduzierung des Bedienungs aufwandes auf das wirklich wesentliche.

Die druckfeste Durchflusszelle hat ein Volumen von nur 8 µl. Dieses kleine Zellenvolumen sowie vernachlässigbar kleines Totvolumen in den Zuleitungen ermöglichen das Arbeiten mit kleinstem Elutionsvolumen, ohne dass eine spürbare Peakverbreiterung auftritt. Brechungsindex-Änderungen infolge von Temperatur- und Strömungsschwankungen liegen um mehrere Größenordnungen ausserhalb des störend wirkenden Bereichs.

Das modulare Geräte-Konzept lässt eine Verwendung mit jedem Flüssigchromatographen zu.

Eine wesentliche Erweiterung der spektroskopischen Möglichkeiten in der HPLC lässt sich durch die Kombination dieses Detektors mit dem LC-75 Auto-Control-Zubehör erreichen.

Um nur einige Punkte zu nennen:

- Erstmalig eine gezielte Verwendung eines UV-Detektors zur Peakreinheitserkennung in der HPLC durch automatische Verhältnisbildung der Absorptionswerte
- Programmierbarer Wellenlängenwechsel und somit hochempfindlicher substanzspezifischer Nachweis von einzelnen Probenkomponenten
- Programmierbare Spektrenregistrierung mit Basislinienkorrektur über den gesamten Bereich
- Automatischer Nullabgleich
- Injektionsmarkierung
- Extern steuerbare Funktionen
- Digitale Anzeige der Wellenlänge und der Absorptionswerte

Die beschriebenen Funktionen sowie deren einfache Bedienung werden durch eine fortschrittliche Mikroprozessor-Elektronik ermöglicht.

Der LC-75 UV-Detektor sowie das Auto-Control-Zubehör gibt dem Analytiker ein wirksames Werkzeug in die Hand, die an ihn gestellten Aufgaben schnell und präzise zu lösen.

Leserdienst 49

### GN Metricel® Membranfilter für bakteriologische und mikroskopische Untersuchungen

Die GN Metricel® Membranfilter wurden speziell für die bakteriologische und mikroskopische Analytik entwickelt. Durch besonders günstige Wachstumsbedingungen werden statistisch abgesichert wirklichkeitsnähere und höhere Keimzahlwerte erhalten als mit anderen Produkten.

Das Fehlen zelltoxischer Netzmittel sowie die günstige Oberflächen-Morphologie verleihen den GN Membranfiltern ihre überlegenen Eigenschaften für das Keimwachstum. Durch Verwendung selektiver Nährmedien wachsen die Mikroorganismen in charakteristischen Kolonien mit spezifischer Pigmentierung. Bei nur leicht- oder ungefärbten Kulturen kann durch Verwendung farbiger GN Filter der optische Kontrast wesentlich erhöht werden. Zur Erleichterung der Auszählung stehen auch Membranfilter mit Gitteraufdruck zur Verfügung. Für partikel-analytische Zwecke lassen sich die weissen GN Filter unter Verwendung bestimmter organischer Lösemittel bis zur vollständigen Transparenz aufhellen. Die GN Filter sind mit Porenweiten von 0,45 und 0,8 µm in verschiedenen Durchmessern erhältlich. Sie werden zum Teil einzelverpackt, mit hydrophobem Rand, vorsterilisiert oder in Autoklavpackungen geliefert.



GN Metricel® Membranfilter eignen sich für die mikrobiologische Wasserprüfung, Sterilitäts- und Keimzahlprüfung von Pharmazeutika, Kosmetik und Lebensmittel, Partikel-Analytik und die Mikroskopie.

Leserdienst 50

## Berichte, Informationen

### «Der Dachverband der chemischen Industrie stellt sich vor»

Unter dem Titel «Der Dachverband der chemischen Industrie stellt sich vor» ist soeben eine neue, 28seitige Broschüre erschienen, welche die Tätigkeit sowie das Ziel und den Zweck der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) darstellt.

Seit ihrer Gründung im Jahre 1882 wurde die SGCI mit einer immer grösser werdenden Palette von Aufgaben und Problemen betraut. Gemäss ihren Statuten bezweckt sie die Förderung und Wahrung der Interessen der schweizerischen chemischen Industrie. Angesichts der starken Exportorientierung der schweizerischen Industrie ist es kaum verwunderlich, dass ein Hauptakzent der Aktivitäten im handelspolitischen Bereich liegt. Aufgrund der verschiedenen Vernehmlassungsverfahren kann die SGCI zudem an der Lösung von aktuellen politischen Fragen mitwirken. Auch branchenspezifische Belange wie Pharmafragen, Umweltschutz, Toxikologie und der Transport gefährlicher Güter erhielten im Laufe der Zeit eine immer grössere Bedeutung. Ihnen ist zum grossen Teil die Tätigkeit der 15 ständigen Fachgruppen der Gesellschaft gewidmet.

Die SGCI vertritt auch die Interessen der chemischen Industrie gegenüber der Öffentlichkeit, staatlichen Behörden und internationalen Organisationen. Ihrem weitgefassten Tätigkeitsgebiet entsprechend, arbeitet die SGCI über Vertreter ihrer Mitgliedfirmen und Mitarbeiter ihres ständigen Sekretariates auch in einer stattlichen Reihe von eidgenössischen Gremien und nationalen Organisationen mit.

Seit Jahren setzt sich die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie zudem für eine internationale Zusammenarbeit mit den chemischen Industrien anderer Länder ein und ist heute ein aktives Mitglied einer ganzen Reihe von europäischen und weltweit operierenden Branchenvereinigungen.

Wer sich näher für die Aktivitäten des Dachverbandes der schweizerischen chemischen Industrie interessiert, kann die in deutscher, französischer und englischer Sprache erschienene Broschüre beim Informationsdienst der SGCI, Nordstrasse 15, 8035 Zürich (Tel. 01 363 1030) beziehen. *IC*

### Beschichtungen werden umweltneutraler

Der Einsatz lösungsmittelhaltiger Beschichtungen, wie sie mangels vorhandener Alternativsysteme noch vor ein paar Jahren fast ausschliesslich verwendet wurden, ist mit einer beträchtlichen Emission von Kohlenwasserstoffen verbunden. Von Wissenschaftlern wird sie – dem Lackverbrauch in der Bundesrepublik entsprechend – auf

jährlich 300000 Tonnen geschätzt. Diese immerhin nicht ganz unbedenkliche Begleiterscheinung unserer Welt von Farbe und Glanz hat die Chemie schon vor Jahren veranlasst, die Suche nach anderen Lackrohstoffen in Angriff zu nehmen, die aufgrund ihrer Zusammensetzung wie von ihrer Verarbeitung her weniger Umweltbeeinträchtigungen mit sich bringen.

Schwierig gestaltet sich die Entwicklung vor allem deswegen, weil ja auch die Qualität der Beschichtungen nicht nur gleich, sondern möglichst sogar besser sein soll als die herkömmlicher Beschichtungen.

Neben dem Ersatz organischer Lösungsmittel durch Wasser, der zu wasserverdünnbaren Lacken («Wasserlacken») und Dispersionen führt, arbeiteten die Chemiker auch an der Verminderung des Lösungsmittelanteils. Diese führt über festkörperreiche Lacke («high solids») zu lösungsmittelfreien flüssigen oder festen Lacken («Pulverlacken»). Dieser zweite Weg hat inzwischen einen erfolgversprechenden Entwicklungsstand erreicht.

Durch chemische Veränderung der hochmolekularen Bestandteile können beispielsweise die Feststoffgehalte üblicher Alkydharzsysteme von etwa 50 auf 70 und mehr Prozent gesteigert – und der Lösungsmittelanteil entsprechend gesenkt werden, ohne dass Qualität und Verarbeitung sich verschlechtern. Noch über dieses deutliche Verhältnis hinaus kommt man mit flüssigen Reaktionslacken, die auch unter der Bezeichnung 2-Komponenten-Systeme bekannt sind.

Zwar können dabei in verschiedenen Einsatzbereichen noch Schwierigkeiten in der Verarbeitung auftreten, sie gelten aber nicht grundsätzlich als unüberwindbar.

Auch die Mischungen ungesättigter Polyester und Styrol stellen im Prinzip lösungsmittelfreie Lacke dar, allerdings dauert die durch Peroxide ausgelöste Härtung so lange, dass erhebliche Mengen Styrol entweichen können. Der Lösung dieses Problems hat sich die Verfahrenstechnik angenommen. Sie hat es geschafft, die Aushärtung durch Ultraviolett- oder Elektronenstrahlung wesentlich zu beschleunigen.

Auf dem Gebiet der sogenannten Pulverlacke spielen die Epoxidharze seit Jahren eine dominierende Rolle. Die Tendenz geht jedoch dahin, die Palette durch Einbeziehung neuer Substanzklassen zu erweitern. Pulverlacke haben den weiteren Vorteil, dass sie umweltneutral und praktisch ohne Rohstoff-Verlust verarbeitet werden können.

Trotz aller Ergebnisse, die die Lackindustrie bereits erzielt hat, sollten sich Fachwelt und Öffentlichkeit von niemandem darüber hinwegtäuschen lassen, dass solche Entwicklungen nicht von heute auf morgen zu verwirklichen sind. Dahinter stecken enormer Forschungsaufwand der Herstel-

ler, zeitraubende praktische Erprobung und nicht zuletzt hohe Investitionen bei den Anwendern für die Umrüstung auf die neuen Systeme. In naher Zukunft wird deshalb der überwiegende Teil der Lackstoffe weiterhin konventionell eingestellt sein und verarbeitet werden. *VCI*

### Energie-Spart in puncto Licht

Eine spürbare Belebung der Nachfrage bei Kerzen registrieren Mitglieder des Verbandes Deutscher Kerzenhersteller seit Beginn der kalten Jahreszeit. Man vermutet, dass hier die Erinnerung an den norddeutschen Katastrophen-Winter im Vorjahr nachwirkt. Ganze Ortschaften waren, zum Teil tagelang, nicht nur von jeglichem Verkehr, sondern auch von der Stromversorgung abgeschnitten. Kerzen waren in dieser Situation eine begehrte Mangelware. Wer sie hatte, war vergleichsweise gut daran. Er brauchte zumindest nicht im Dunkeln zu sitzen und konnte sich, wo auch die Heizung ausgefallen war, wenigstens die Hände und notfalls selbst ein Süppchen wärmen. Offenbar möchte mancher umsichtige Familienvorstand ähnlichen Ereignissen rechtzeitig vorbeugen, indem er zu den übrigen Vorräten ein paar Pakete Kerzen packt – die auch den Vorteil haben, dass sie nicht verderben.

Von den Wetterbedingungen einmal abgesehen, kann durch abendliche Kerzenbeleuchtung auch manche Kilowattstunde Strom eingespart werden; ein zugegeben bescheidener Beitrag des einzelnen, aber in der Summe und im Stellenwert sicher ähnlich den Benzinspareffekten durch überlegtes Fahrverhalten. Und romantisch ist es obendrein.

Eine gewisse Bevorratung mit Kerzen erscheint auch deshalb empfehlenswert, weil hier mit Versorgungsgpässen und mit Verteuerung zu rechnen ist. Denn Paraffin, das Hauptprodukt für die Kerzenherstellung, wird, wie viele andere Chemierprodukte, auf der Basis von Erdöl gewonnen und ist damit unmittelbar von der Entwicklung des Ölpreises abhängig. *VCI*

### 30. Lindauer Nobelpreisträgertagung mit zahlreichen Chemie-Laureaten

Die erste Zusage zur Teilnahme an der 30. Lindauer Nobelpreisträgertagung vom 30. Juni bis 4. Juli 1980 – zugleich das zehnte Treffen der Chemie-Laureaten – ging von dem Heidelberger Professor Georg Wittig ein, dem Mitte Oktober in Stockholm der Nobelpreis für Chemie zugesprochen worden war. Das für die Lindauer Tagungen verantwortliche Kuratorium kann damit rechnen, dass an der Jubiläumsveranstaltung im kommenden Jahr 20 Chemie-Laureaten aus Europa und Übersee, zahlreiche weitere Ehrengäste aus Wissenschaft, Politik und Wirtschaft sowie rund 400 deutsche und ausländische Studenten teilnehmen werden.

## Chemie-Wirtschaft

### Schweizer Medikamentenkosten geringer als im Ausland

Gemessen am Bruttosozialprodukt und an den Gesundheitskosten wird in der Schweiz für Medikamente weniger ausgegeben als in vergleichbaren Ländern Europas. Dies lässt sich aus einer von der EG-Kommission veranlassten Studie ableiten.

Der Anteil des Pharma-Verbrauchs am Bruttosozialprodukt beläuft sich in der Schweiz auf weniger als ein Prozent. Die Vergleichswerte der von der EG-Studie erfassten Länder lauten wie folgt (1975, letztes Vergleichsjahr der Studie):

Italien	1,89 %
Frankreich	1,70 %
BR Deutschland	1,40 %
Belgien	1,21 %
Luxemburg	1,03 %
Schweiz	0,92 %
England + Wales	0,75 %
Dänemark	0,68 %

Parallel dazu ist auch der Anteil der Medikamenten-Ausgaben an den Gesamtkosten des Gesundheitswesens in der Schweiz geringer als in den meisten Vergleichsländern (ebenfalls 1975):

Italien	34,6 %
Frankreich	25,5 %
Belgien	19,5 %
BR Deutschland	18,8 % (1974)
England + Wales	13,8 %
Schweiz	13,4 %
Dänemark	11,7 % (1974)

Gemäss den neuesten Angaben von Gygi und Henny («Das schweizerische Gesundheitswesen») ist dieser Prozentsatz auch 1977 in der Schweiz nahezu stabil geblieben (Zunahme 0,5 %), und auch der Anteil am Bruttosozialprodukt lag immer noch unter einem Prozent.

### Chemische Industrie Schottland: Gewaltiges Investitionsvorhaben

Die Gesellschaften, die in der «Chemical Industries Association» vereinigt sind, wollen innerhalb der nächsten drei Jahre über 740 Millionen investieren. Das Schwergewicht der Investitionsabsicht liegt bei der Produktionsausweitung der Herstellung von Äthylen, Polypropylen und anderen, für die Herstellung von Plastik wichtigen Stoffe, sowie pharmazeutische Produkte, Farbstoffe und Düngemittel.

Der Vorsitzende des schottischen Ausschusses der «Chemical Industries Association» und der Chef der British Petroleum Chemicals in Grangemouth, Ted Luxon, unterstrich, dass nur schon die Errichtung der geplanten Anlagen über 5000 neue Arbeitsplätze schaffen werde.

Schottlands Bedeutung als Standort für die chemische Industrie wächst von Jahr zu

Jahr: 30000 der 430000 in dieser Branche beschäftigten Arbeitnehmer Grossbritanniens sind in Schottland tätig. 1978 wurden acht Prozent der Investitionen in Schottland getätigt, bis 1982 sollen es über 26 Prozent sein. Damit gehört die chemische Industrie zu den erfolgreichen Industriezweigen im U. K. *apr*

### BASF rüstet sich für die 80er Jahre

Der Vorstand der BASF Aktiengesellschaft befasst sich zur Zeit mit der Weiterentwicklung der Unternehmensorganisation. Die BASF will sich damit auf den verschärften Wettbewerb der 80er Jahre gegen eine weltweite Konkurrenz vorbereiten und der immer stärkeren Abhängigkeit von ausländischen Märkten Rechnung tragen. Diese Entwicklung erfordert eine Stärkung der

strategischen und international orientierten Führung. Es wird deshalb angestrebt, die regionale Verantwortung im Vorstand zu verbreitern. Ausserdem soll die weltweite Produktverantwortung als dominantes Ordnungsprinzip konsequent eingeführt werden. Zu einem zukünftigen Vorstandsressort werden also in der Regel eine regionale Zuständigkeit und eine operative Verantwortlichkeit gehören.

Nach der derzeitigen Organisation, die 1970 eingeführt wurde und sich im grossen und ganzen bewährt hat, verfügt die BASF neben funktionalen Vorstandsressorts über vier produktverantwortliche und ein regionalverantwortliches Ressort. Es ist geplant, die Produktverantwortung auf acht «Unternehmenssektoren» zu verteilen.

Die Änderungen der Organisation werden voraussichtlich stufenweise eingeführt. Weitere Überlegungen gelten einer stärkeren Differenzierung zwischen Gruppenaufgaben und standortbezogenen Problemen.

### Die Aussichten auf dem Weltpestizidmarkt

Gemäss Projektionen von Experten auf dem Gebiet der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel (Pestizide) dürften bis zum Jahre 1984 die Verkäufe in diesem Bereiche auf rund 11,11 Mrd. US \$ (in Preisen von 1978) ansteigen. Die Schätzungen für 1978 lauten auf 8,67 Mrd. US \$ und für 1980 auf 9,73 Mrd. US \$. Schon heute sind die Vereinigten Staaten der grösste Einzelmarkt mit einem Anteil von rund 35 % am Weltverbrauch, gefolgt von Westeuropa (25 %) und Lateinamerika (10 %). Zusammen verbrauchen diese Regionen mehr als zwei Drittel der gesamten Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittelproduktion.

Mit rund 43 % der gesamten Produktion liegt das Schwergewicht heute bei den Herbiziden (Mittel, welche die Unkräuter vernichten). Es folgen die Insektizide (Mittel, welche Insekten töten) mit etwa 35 %, Fungizide (Mittel, welche Pilze vernichten) mit 18 % und andere Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel nehmen et-

wa 4 % der Produktion ein. Für die zukünftigen Jahre ergeben sich gemäss den vorliegenden Projektionen keine wesentlichen Strukturverschiebungen zwischen den verschiedenen Produktgruppen.

Für die achtziger Jahre sind Wachstumsraten in der Grössenordnung von etwa 15 % (1980–1984) vorgesehen, wobei Herbizide und Insektizide leicht darunter, Fungizide und andere Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel leicht darüber zu liegen kommen. *IC*

#### Regionale Gliederung der Verkäufe

Region	in %
Vereinigte Staaten und Kanada	35
Westeuropa	25
Lateinamerika	10
Afrika und Mittlerer Osten	5
Ferner Osten und Australien	7
Japan	9
Osteuropa inkl. UdSSR	9

#### Pestizidverkäufe weltweit nach Gruppen (in Mio. US \$, in Preisen von 1978)

	1978 *	1978 in %	1980 **	1984 **	Geschätzte Zuwachsrates 1980–1984
Herbizide	3,72	42,9	4,23	4,79	13,4 %
Insektizide	3,03	34,9	3,36	3,82	13,7 %
Fungizide	1,54	17,8	1,69	1,97	16,6 %
Andere	0,38	4,4	0,45	0,53	17,8 %
Total	8,67	100,0	9,73	11,11	14,2 %

\* Schätzung

\*\* Projektion

# Forschung, Wissenschaft

## The Alkylation of Enolates and Enol Derivatives: The Use of Silyl Enol Ethers\*

Ian Fleming\*\*

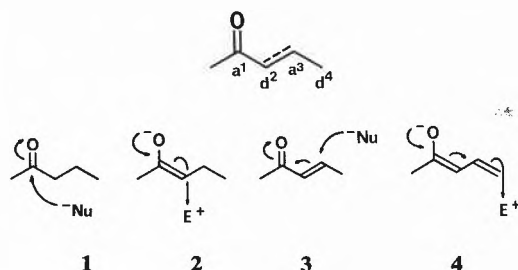
University Chemical Laboratory, Cambridge, England

### Abstract

Specific metal enolates are not always alkylated regioselectively, nor is there always complete control over the degree of alkylation. These difficulties and others can sometimes be overcome using enol derivatives, of which silyl enol ethers are particularly effective. Dienolates are generally alkylated in the  $\alpha$ -position, but their silylated analogues show some aptitude for  $\gamma$ -alkylation.

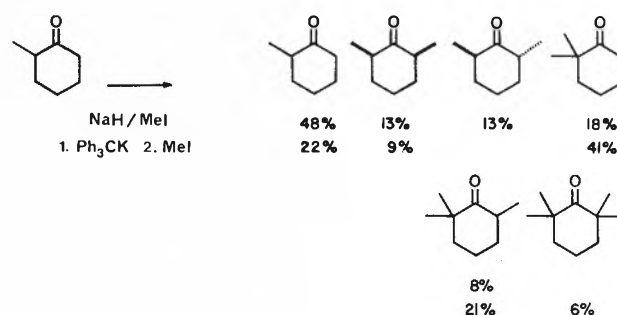
### The Alkylation of Enolates

Carbonyl compounds occupy the central place in organic synthesis because they are intrinsically electrophilic (1 and 2) and, through their enolates, potentially nucleophilic (3 and 4) [1].

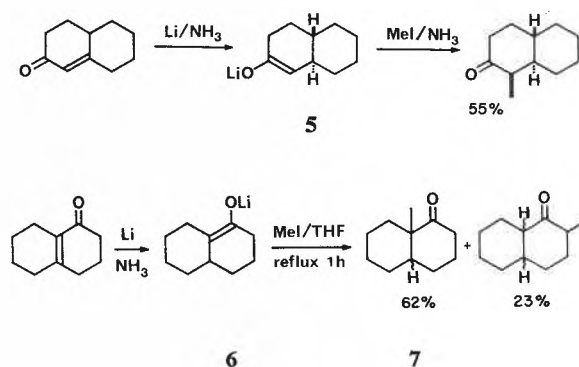


Yet there are serious problems in harnessing this potential nucleophilicity in a controlled way for alkylation. These problems include: (i) competing aldol reactions, a problem especially acute with aldehydes, (ii) *O*-alkylation in place of *C*-alkylation, (iii) polyalkylation, when the first-formed product rapidly forms a new enolate which is more reactive than the original enolate, and (iv) a specific enolate may not be alkylated regioselectively [2]. Because of these problems, the alkylation of aldehydes, ketones and esters is rarely done by the most obvious method: treating the carbonyl compound with base and an alkyl halide. 2-Methylcyclohexanone, for example, gives all the possible methylation products (Scheme 1), even though the bases used convert the starting material completely into its sodium or potassium enolates [3].

Scheme 1:



The traditional solution to this problem is to use  $\beta$ -dicarbonyl compounds, which are less apt to give polyalkylation, and which alkylate specifically between the two carbonyl groups. More recently, *Stork*, having found enamines a useful but limited alternative to enolates, discovered that lithium enolates are much better behaved than sodium or potassium enolates. Thus, the specific lithium enolate (5) could be methylated and butylated with a high degree of control, and the enolate (6), a particularly testing case, could be methylated to give mainly the more substituted products (7) [4].



Other, even less electropositive metals, like magnesium [5], zinc [6], and tin [7], have been used; they are excellent for controlled aldol reactions, as in the Reformatsky reaction, for example, but in general they are too unreactive in simple alkylations\*. Thus lithium

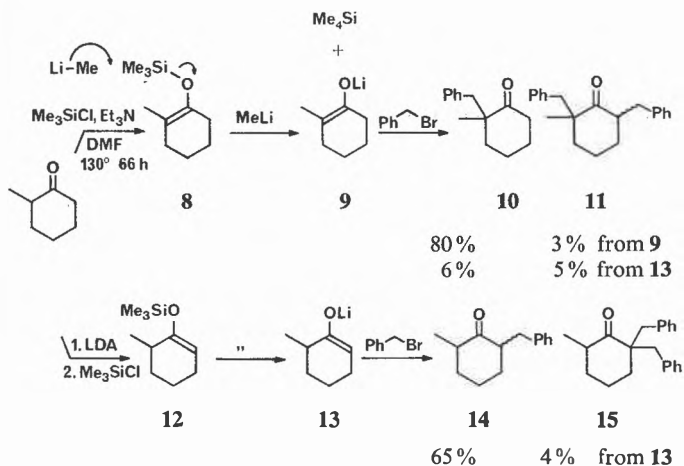
\* Received February 6, 1980.

This review is part of a lecture given to the Basler Chemische Gesellschaft, Basel, November 8, 1979.

\*\* Prof. Dr. I. Fleming, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England

\* In addition, boron enolates have very recently come to occupy a special place. Simple boron enolates promise to be very useful in stereospecific aldol reactions [8], and their "ate" salts are comparable to lithium enolates in simple alkylations [9].

appears to be the best compromise, its enolates having a high enough reactivity yet retaining a reasonable amount of control. The generation of specific lithium enolates has therefore become an important exercise. In addition to Stork's original use of enones, enol phosphates [10] and enol acetates [11] have been used, but it is now clear that the derivative of choice is the silyl enol ether. These derivatives can be made directly from aldehydes, ketones and esters, and by other methods [12]. With unsymmetrical ketones it is often possible to generate the less-substituted ether (e.g. **12**) under conditions of kinetic control and the more-substituted ether (e.g. **8**) by equilibration, giving thermodynamic control [13]. The ethers can then be converted to their lithium enolates (**8** → **9** and **12** → **13**) using methyl lithium, when the by-product is the innocuous tetramethylsilane [14]. Alkylation of such pure enolates (**9** → **10** + **11** and **13** → **14** + **15** + **10** + **11**) is clean [13, 14], but only with the more reactive kinds of alkyl halide, like benzyl bromide, allyl bromide and methyl iodide.

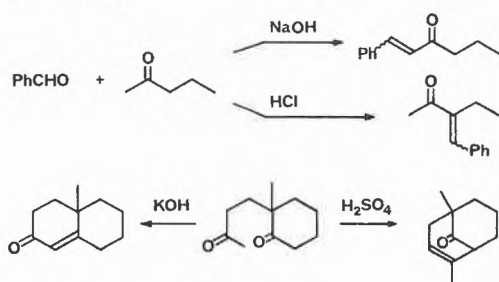


The less reactive alkyl halides, like *n*-butyl iodide, work occasionally, especially in the presence of HMPA, but cannot be relied upon. The alkylation of enolates with secondary or tertiary alkyl halides is usually impractical or impossible.

### The Alkylation of Enols and their Derivatives

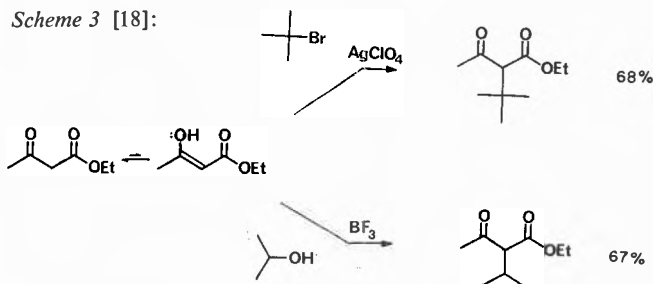
Instead of using enolates (**2**), it is possible to use enols. For every reaction of an enolate there is usually an

Scheme 2 [16, 17]:

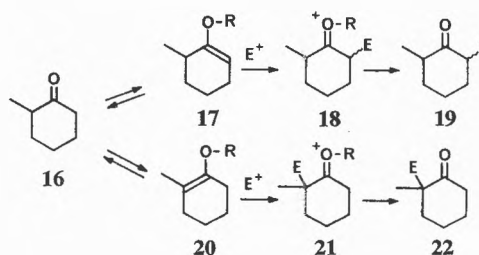


equivalent reaction of the corresponding enol; all that has to change is that the electrophile must be somewhat more reactive [15]. On occasion enols have a usefully complementary regioselectivity to that of enolates, as in the examples in Scheme 2, but such selectivity is more or less accidental. As with enolates, control can be got by using the enols of  $\beta$ -dicarbonyl compounds; for example, these enols react with carbonium ions to give good yields of secondary and tertiary alkyl derivatives (Scheme 3) [18].

Scheme 3 [18]:

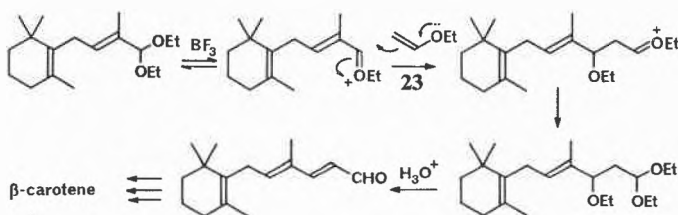


However, because of the ready interconversion (**17**  $\rightleftharpoons$  **16**  $\rightleftharpoons$  **20**) when R = H, the enols of simple unsymmetrical ketones are not generally useful; products of either type (**19** or **22**) will be found, and there is little control. To give control, R has to be something other than H, and alkyl, acyl and silyl groups have all been used.



The alkyl derivative is most useful in the case of acetaldehyde, for which ethyl vinyl ether (**23**) is a readily available substitute for the enol. It was used, for example, in the Roche synthesis of carotene (Scheme 4) [19].

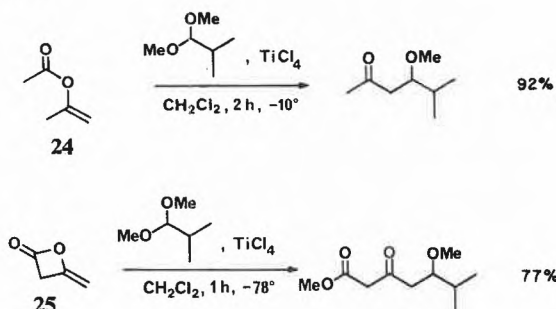
Scheme 4:



The acyl derivative is especially useful in the case of acetone, for which isopropenyl acetate (**24**) is readily available. It reacts in mixed aldol type reactions when

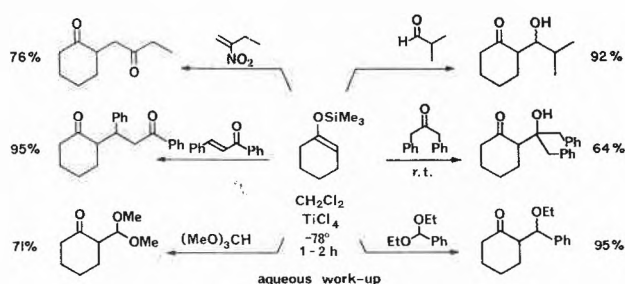
Lewis acids are present to make the electrophile reactive enough (Scheme 5) [20]. Diketene (25) is also a readily available acyl derivative of an enol, and reacts similarly [21].

Scheme 5:

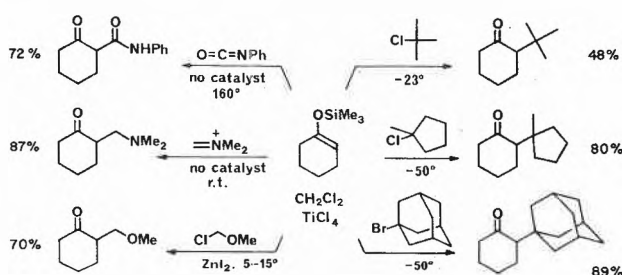


But for other aldehydes, ketones and esters, the derivative of choice is again the silyl enol ether. *Mukaiyama* and his co-workers, and others, have shown that these derivatives enter into most of the standard synthetic operations found in enolate chemistry. The electrophile, of course, has to be made more reactive, but this is easily achieved by Lewis acid catalysis, typically with titanium tetrachloride [22]. The reactions illustrated in Schemes 6 [23], 7 [24] and 8 [25] include mixed aldol, *Michael* and *Mannich* reactions, alkylation with tertiary alkyl, prenyl and secondary benzyl halides, and reaction with halogen, oxygen, sulphur and nitrogen electrophiles.

Scheme 6 [23]:

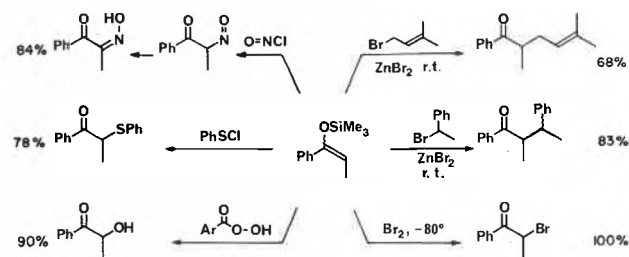


Scheme 7 [24]:

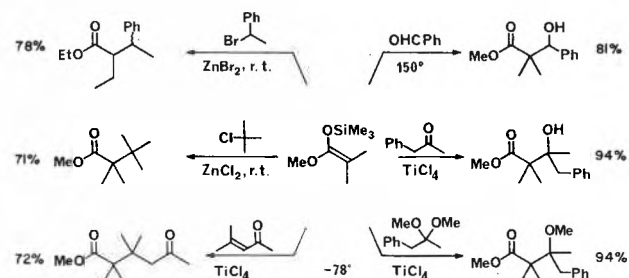


The reactions in Scheme 9 [26] show that the silyl enol ethers of esters can also be used in these reactions.

Scheme 8 [25]:

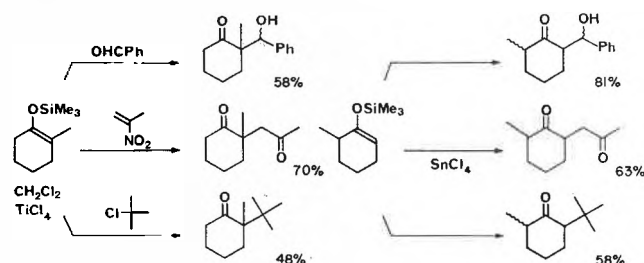


Scheme 9 [26]:

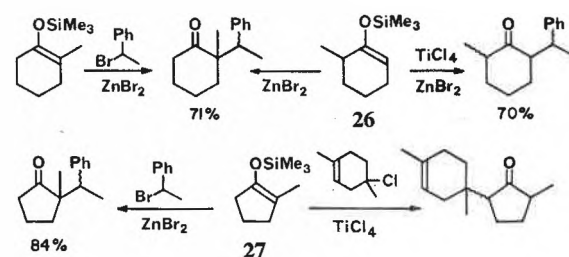


Where tested, the reactions are regioselective, as shown by those illustrated in Scheme 10 [27].

Scheme 10 [27]:



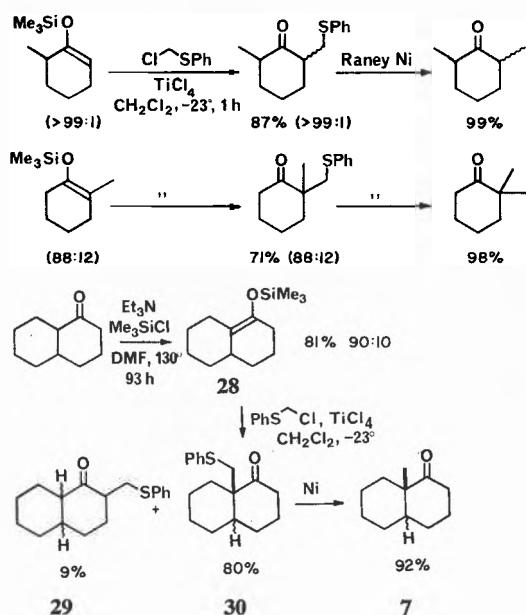
But in one case (26 with 2-phenylethyl bromide and zinc bromide), we found loss of regioselectivity in a secondary benzylation at the *less* substituted side of a ketone. In another (27 with a tertiary alkyl halide and titanium tetrachloride), we found loss of regioselectivity on the *more* substituted side of a ketone, a result which stopped an extraordinarily short synthesis of trichodiene and bazzanene [28]. However, failures of this kind appear to be rare.



To extend the usefulness of silyl enol ethers to the area of alkylation with primary and secondary alkyl halides in general, we have recently introduced the method of

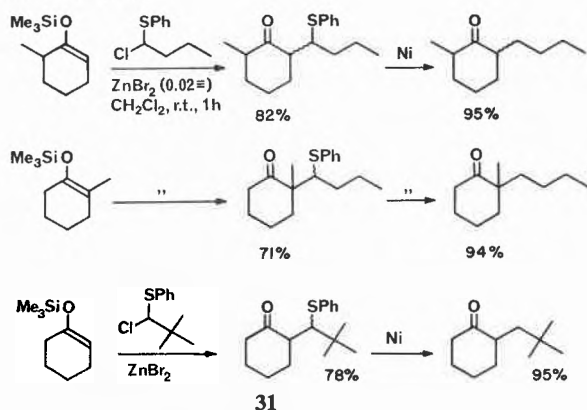
phenylthioalkylation followed by desulphurisation with Raney nickel. This works for methylation (Scheme 11) even in the testing case (28 → 30 → 7), where the reaction is completely regioselective: the proportion of 29 in the product merely reflects the proportion of the corresponding silyl enol ether contaminating 28 [29].

Scheme 11 [29]:

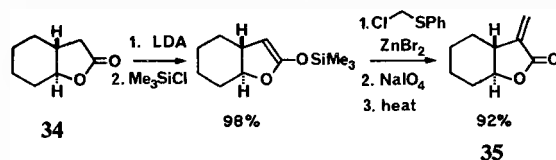
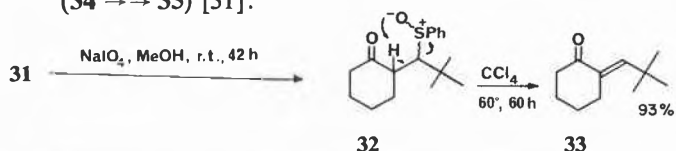


It also works for other primary alkyl halides such as butyl and even neopentyl (Scheme 12) [30].

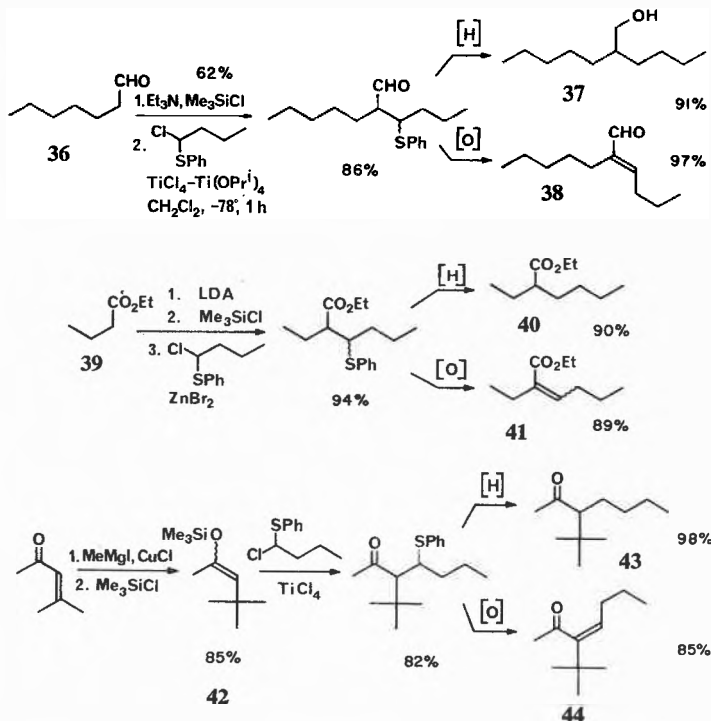
Scheme 12 [30]:



Furthermore, an oxidative work-up (31 → 32 → 33) makes the phenylthioalkylation into an alkyldienation [30]. This is probably the best method now available for introducing an exomethylene group into lactones (34 → 35) [31].

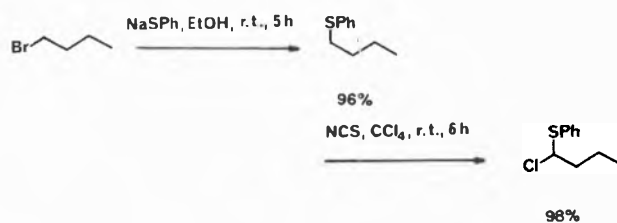


Both the alkylation and the alkyldienation sequences work well for aldehydes (36 → 37 or 38), esters (39 → 40 or 41) and hindered ketones (42 → 43 or 44) [30].



The  $\alpha$ -phenylthioalkyl chlorides used in all these reactions are available in high yield from the corresponding alkyl bromide, as illustrated in Scheme 13.

Scheme 13:



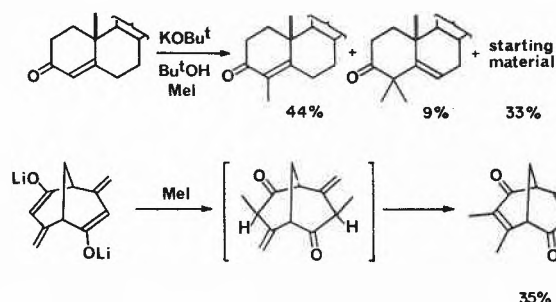
Recently Reetz has reported the first example of the introduction of a secondary alkyl group by this type of procedure: the silyl enol ether of pinacolone reacts with the diethylthio acetal of acetone in the presence of ferric chloride, and desulphurisation then gives iso-butyl t-butyl ketone in 63% overall yield [32].

#### The $\gamma$ -Alkylation of Silylated Dienolates

Another problem with enolates is the difficulty of

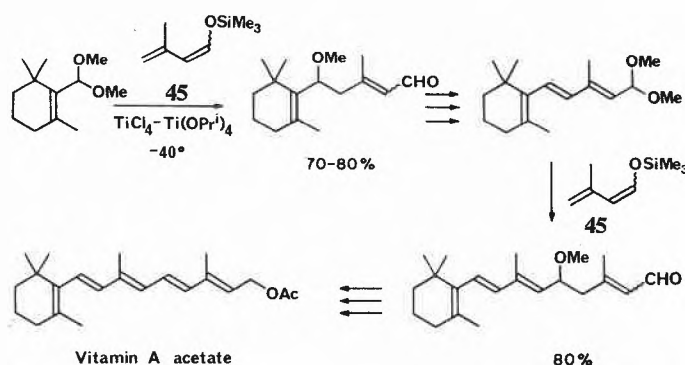
getting reactivity of type (4); although the  $\gamma$ -alkylation of dienolates (4) is formally possible, it is rarely observed. Dienolates usually react faster at the  $\alpha$ -position, as shown by the two examples in Scheme 14 [33].

Scheme 14 [33]:

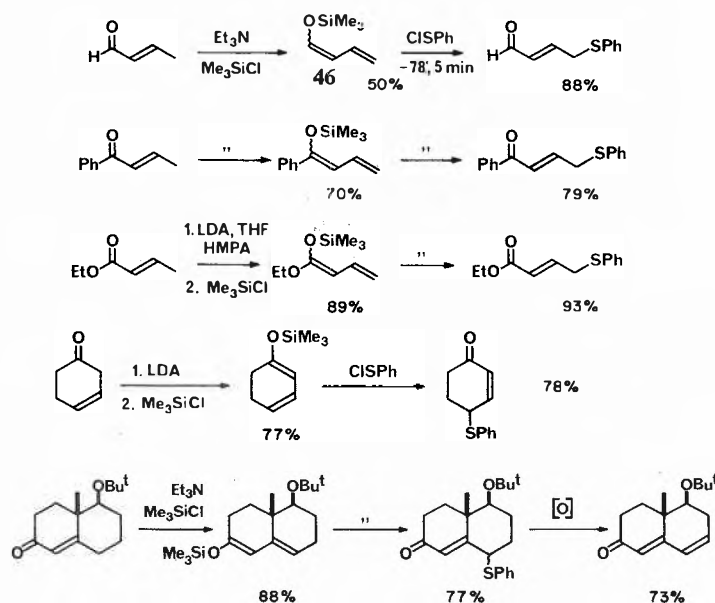


Mukaiyama and Ishida have found that the silylated dienolates of crotonaldehyde (46) and of its 3-methyl derivative (45) react at the  $\gamma$ -position in Lewis acid-catalysed, mixed aldol types of reactions, and they used this selectivity, in the latter case, in their synthesis of vitamin A acetate (Scheme 15) [34].

Scheme 15 [34]:



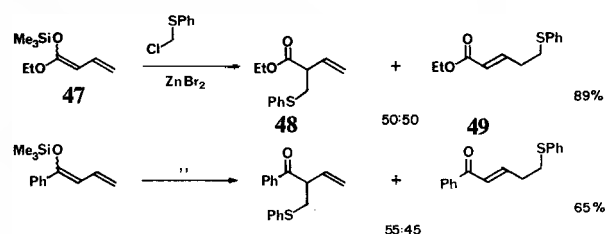
Scheme 16 [35]:



We have taken up this hint, and have begun to look at how general attack at the  $\gamma$ -position is in silylated dienolates. We find that sulphenylation (Scheme 16) is highly  $\gamma$ -selective [35].

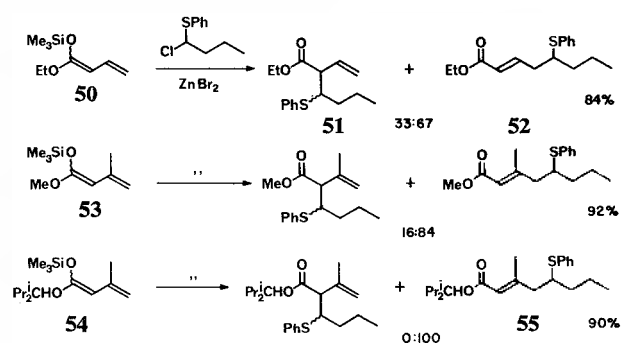
Phenylthiomethylation, however, was not as selective; it gave nearly equal amounts of the  $\alpha$ - and  $\gamma$ -products with the silylated dienolates in Scheme 17 [36].

Scheme 17 [36]:



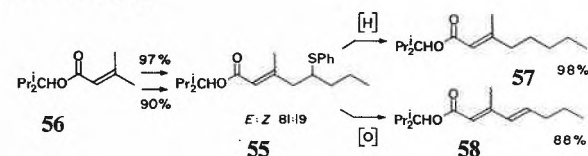
Quite small changes improved the selectivity: changing from phenylthiomethylation (47  $\rightarrow$  48 + 49) to phenylthiobutylation (50  $\rightarrow$  51 + 52 in Scheme 18) raised the  $\gamma$ - to  $\alpha$ -ratio to 67:33, and the presence of an extra methyl group in the dienolate (53) raised it again to 84:16. Finally, enlarging the ester group from the methoxy group of 53 to the diisopropylmethyl group of 54 achieved our goal of essentially complete  $\gamma$ -selectivity.

Scheme 18 [36]:



The product (55) in this last case can be worked up reductively (55  $\rightarrow$  57) or oxidatively (55  $\rightarrow$  58) in the usual way, to give what amounts overall to the  $\gamma$ -alkylation or alkylidenation of an  $\alpha\beta$ -unsaturated ester (56) (Scheme 19).

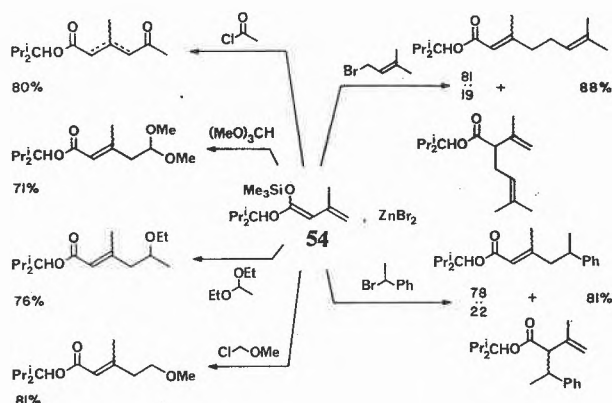
Scheme 19 [36]:



Other electrophiles also shown high, though not always complete  $\gamma$ -selectivity with this silylated dienolate

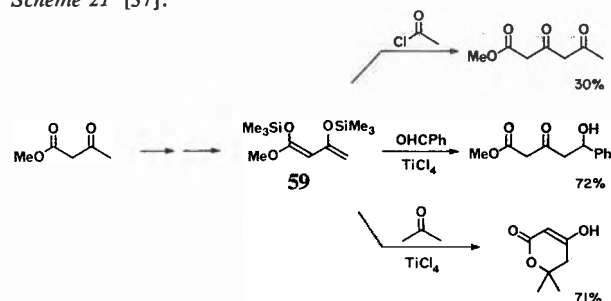
(54), as shown by the reactions in Scheme 20 [36].

Scheme 20 [36]:



In related work, Chan has shown that the silylated dienolate (59), having the advantage of a second silyloxy substituent, is also highly  $\gamma$ -selective, as shown by the selection of reactions in Scheme 21 [37].

Scheme 21 [37]:



Currently, we are pursuing the goal of general, controlled  $\gamma$ -selectivity without having to resort to the variations of structure which limit the examples above. We have already found that changing the silyl group has a substantial effect [38], and we have therefore every hope of finding the answer to this long-standing problem.

A modified version of this lecture was given to the Basel Chemical Society on the 8th November 1979. I should like to thank Dr. Fuerst for inviting me to give the lecture, Professor Chan for leading us into this field [24], and my two collaborators Ian Paterson and Jon Goldhill, both for the work that they did and for their initiative in taking up this challenge.

## References

- D. Seebach: *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **18** (1979) 239.
- H. O. House: *Modern Synthetic Reactions*, Benjamin, New York, 2nd Edn. 1972.
- H. O. House and V. Kramer: *J. Org. Chem.*, **28** (1963) 3362.
- G. Stork, P. Rosen and N. L. Goldman: *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 2295; G. Stork, P. Rosen, N. Goldman, R. V. Coombs and J. Tsuji: *ibid.*, **87**, (1965) 275.
- For example, see J. Colonge and J. Grenet: *Bull. Soc. chim. France*, (1954) 1304.
- For example, see T. A. Spencer, R. W. Britton and D. S. Watt: *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 5727.
- For example, see Y. Odic and M. Pereyre: *J. Organometallic Chem.*, **55** (1973) 273.
- T. Mukaiyama, K. Inomana and M. Muraki: *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 967; S. Masamune, S. Mori, D. Van Horn and D. W. Brooks: *Tetrahedron Letters*, (1979) 1665; D. A. Evans, E. Vogel and J. V. Nelson: *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 6120.
- E. Negishi, M. J. Idacavage, F. Di Pasquale and D. Silveira: *Tetrahedron Letters*, (1979) 845.
- I. J. Borowitz, E. W. R. Casper, R. K. Crouch and K. C. Lee: *J. Org. Chem.*, **37** (1972) 3873.
- H. O. House and B. M. Trost: *J. Org. Chem.*, **30** (1965) 2502.
- J. K. Rasmussen: *Synthesis*, (1977) 91.
- H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall and H. D. Olmstead: *J. Org. Chem.*, **34** (1969) 2324; H. O. House, M. Gall and H. D. Olmstead: *ibid.*, **36** (1971) 2361.
- G. Stork and P. F. Hudrlík: *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 4462 and 4464.
- C. R. Hauser and D. S. Breslow: *J. Amer. Chem. Soc.*, **62** (1940) 2389.
- C. Harries and P. Bromberger: *Ber.*, **35** (1902) 3088.
- J. A. Marshall and D. J. Schaeffer: *J. Org. Chem.*, **30** (1965) 3642.
- J. T. Adams, B. Abramovitch and C. R. Hauser: *J. Amer. Chem. Soc.*, **65** (1943) 552; P. Boldt, H. Militzer, W. Thielecke and L. Schulz: *Annalen*, **718** (1968) 101.
- O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Ruegg and P. Zeller: *Helv. Chim. Acta*, **39** (1956) 249.
- T. Mukaiyama, T. Izawa and K. Sago: *Chemistry Letters*, (1974) 323.
- T. Izawa and T. Mukaiyama: *Chemistry Letters*, (1974) 1189.
- T. Mukaiyama: *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **16** (1977) 817.
- Clockwise from top-right: T. Mukaiyama, K. Banno and K. Narasaka: *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 7503; T. Mukaiyama and M. Hayashi: *Chemistry Letters*, (1974) 15; K. Narasaka, K. Soai, Y. Aikawa and T. Mukaiyama: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49** (1976) 779; M. Miyashita, T. Yanami and A. Yoshikoshi: *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 4679.
- Clockwise from top-right: T. H. Chan, I. Paterson and J. Pinsonnault: *Tetrahedron Letters*, (1977) 4183 and M. T. Reetz and W. F. Maier: *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **17** (1978) 48; M. T. Reetz, I. Chatziiosifidis, U. Löwe and W. F. Maier: *Tetrahedron Letters*, (1979) 1427; M. T. Reetz, W. F. Maier, K. Schweltnus and I. Chatziiosifidis: *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **18** (1979) 72 and T. Sasaki, A. Usuki and M. Ohno: *Tetrahedron Letters*, (1978) 4925; T. Shono, I. Nishigushi, T. Komamura and M. Sasaki: *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 984; S. Danishefsky, T. Kitahara, R. McKee and P. F. Schuda: *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 6715; S.-I. Inaba, I. Ojima, K. Yoshida and M. Nagai: *J. Organometallic Chem.*, **164** (1979) 123.
- Clockwise from top-right: I. Paterson: *Tetrahedron Letters*, (1979) 1519 and reference 32; R. H. Reuss and A. Hassner: *J. Org. Chem.*, **39** (1974) 1785; G. M. Rubottom, J. M. Gruber, R. K. Boeckman, M. Ramaiah and J. B. Medwid: *Tetrahedron Letters*, (1978) 4603 and L. Blanco, P. Amice and J. M. Conia: *Synthesis*, (1976) 194; S. Murai, Y. Yuroki, K. Hasegawa and S. Tsutsumi: *J. C. S. Chem. Comm.*, (1972) 946; J. K. Rasmussen and A. Hassner: *J. Org. Chem.*, **39** (1974) 2558.
- Clockwise from top-right: P. L. Creger: *Tetrahedron Letters*, (1972) 79;

- K. Saigo, M. Osaki and T. Mukaiyama*: Chemistry Letters, (1975) 989, (1976) 769 and (1976) 163;  
*M.T. Reetz and K. Schwelnus*: Tetrahedron Letters, (1978) 1455.
- 27 *T. Mukaiyama, K. Banno and K. Narasaka*: J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 7503;  
*M. Miyashita, T. Yanami and A. Yoshikoshi*: J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 4679;  
*T. H. Chan, I. Paterson and J. Pinsonnault*: Tetrahedron Letters, (1977) 4183 and *M.T. Reetz and W.F. Maier*: Angew. Chem. Internat. Edn., 17 (1978) 48.
- 28 *I. Fleming and I. Paterson*: unpublished.
- 29 *I. Paterson and I. Fleming*: Tetrahedron Letters, (1979) 995.
- 30 *I. Paterson and I. Fleming*: Tetrahedron Letters, (1979) 2175.
- 31 *I. Paterson and I. Fleming*: Tetrahedron Letters, (1979) 993.
- 32 *M.T. Reetz, S. Hüttenhain, P. Walz and U. Löwe*: Tetrahedron Letters, (1979) 4971.
- 33 *N.W. Atwater*: J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 2847;  
*C.N. Lam, J.M. Mellor, P. Picard, M.F. Rawlins and J.H.A. Stibbard*: Tetrahedron Letters, (1978) 4103.
- 34 *T. Mukaiyama and A. Ishida*: Chemistry Letters, (1975) 319 and 1201 and (1977) 467; Bull. Chem. Soc. Japan, 51 (1978) 2077.
- 35 *I. Fleming, J. Goldhill and I. Paterson*: Tetrahedron Letters, (1979) 3205.
- 36 *I. Fleming, J. Goldhill and I. Paterson*: Tetrahedron Letters, (1979) 3209.
- 37 *T. H. Chan and P. Brownbridge*: J. C.S. Chem. Comm., (1979) 578.
- 38 *I. Fleming and T. V. Lee*: unpublished.

## 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.

### Rapid scan experiments using a conventional FT-ICR mass spectrometer\*

G. Parisod and T. Gäumann

Dept. of Physical Chemistry, Federal School of Technology, Lausanne, Switzerland

#### Abstract

This paper reports results obtained with a home-made FT-ICR spectrometer when it is run in the rapid scan mode described by *McIver*. The ability of the technique for the measurements of wide range mass spectra has been demonstrated.

Fourier transform ion cyclotron resonance spectrometry (FT-ICR) is an efficient technique for the detection of gaseous ions trapped in a magnetic field [1]. A mass spectrum is obtained after processing of the signal corresponding to the image current induced in the ICR cell by the cyclotronic motion of the ions as a response to an excitation by a rf electric field [2]. The excitation frequency is linearly scanned in the limits corresponding to the mass range of interest. For a typical FT-ICR experiment, i.e. when the excitation duration is much shorter than the life time of the ICR signal, the frequency sweep rate is close to  $1 \text{ MHz ms}^{-1}$ . It is possible to slow down the sweep rate in the range of  $1 \text{ MHz s}^{-1}$ , which is characteristic for correlation mass spectrometry or rapid scan ICR [3]. In this paper, we would like to present results obtained when our home-made ICR spectrometer is set for correlation spectrometry. Design and capability of our instrument are similar to those described by *Comisarow* and co-workers, which are adequate for the different kind of experiments [4, 5].

\* Received April 14, 1980.

\*\* Address for correspondence: Prof. Dr. T. Gäumann, EPFL-Ecublens, CH-1015 Lausanne.

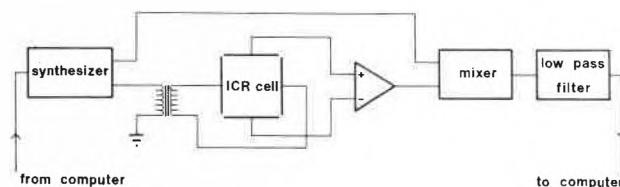


Fig. 1: Configuration of a FT-ICR spectrometer used for rapid scan experiments.

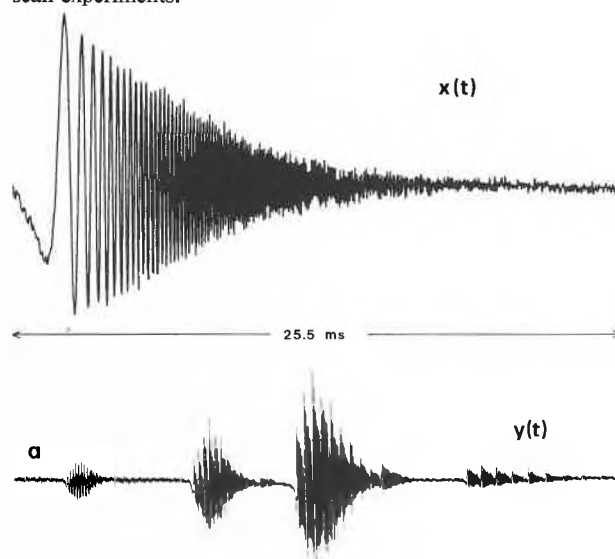


Fig. 2: Typical transient observed at  $m/z$  70 for ions produced in *n*-heptane (at  $4 \cdot 10^{-7}$  Torr) by a pulsed beam of 30 eV electrons. The excitation frequency was scanned at a rate of  $1 \text{ MHz s}^{-1}$  and the magnetic field strength held constant at 1.5 T.

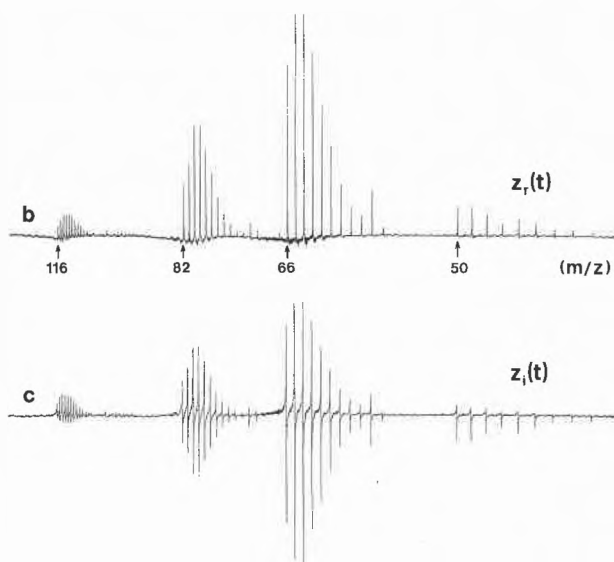


Fig. 3: Spectrum of  $C_7H_{16-n}D_n$  ( $n = 0, 1, \dots, 16$ ) measured in the conditions described on Fig. 2.

- a) signal given by the output of the low pass filter.  
 b) result of the cross-correlation of  $y(t)$  with  $x(t)$ .  
 c) Hilbert transform of  $z_r(t)$ .

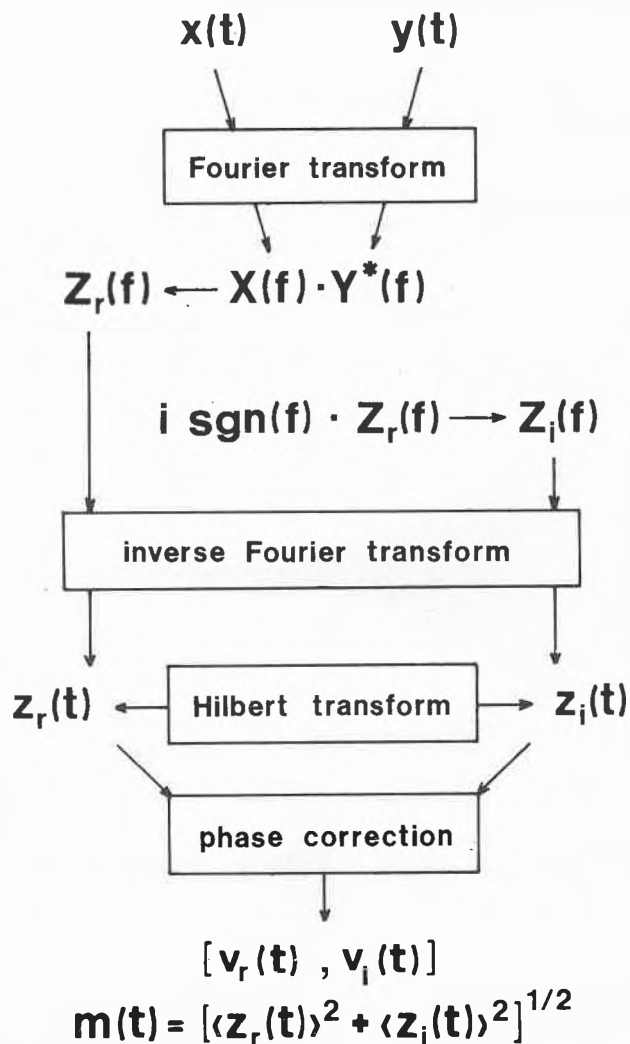


Fig. 4: Flow diagram of the processing.

Fig. 1 shows the configuration of our spectrometer. The ions stored in the ICR cell are excited with the linear frequency sweep generated by a synthesizer. The same signal is given to a mixer in parallel with the preamplified output of the cell. A typical transient observed for a population of ions with the same  $m/z$  ratio is shown on Fig. 2. The actual frequency of the signal induced by the ions, i.e. the cyclotronic frequency, isn't visible on Fig. 2 because of the combined action of the mixer and a low pass filter.

The mass spectrum of a mixture of deuterated n-heptanes ( $C_7H_{16-n}D_n$ ,  $n = 0, 1, \dots, 16$ ) has been measured at  $4 \cdot 10^{-7}$  Torr following ionization by a pulsed beam of 30 eV electrons. During the experiments, the magnetic field strength was held constant at 1.5 T. The result  $y(t)$  (Fig. 3a) is the consequence of the overlap of the signals due to ions with different  $m/z$  ratios. The processing described by the flow diagram on Fig. 4 is the way to get a mass spectrum in a more conventional form. In the first step,  $z_r(t)$  (Fig. 3b) is obtained after cross-correlation of the signal  $y(t)$  with a reference line  $x(t)$  measured in the same experimental conditions. The spectrum  $z_r(t)$  shows a slight phase shift which appears to be linear with the frequency. This phase shift is more easily revealed on  $z_i(t)$  (Fig. 3c) which is the Hilbert transform of  $z_r(t)$  [6]. During the pro-

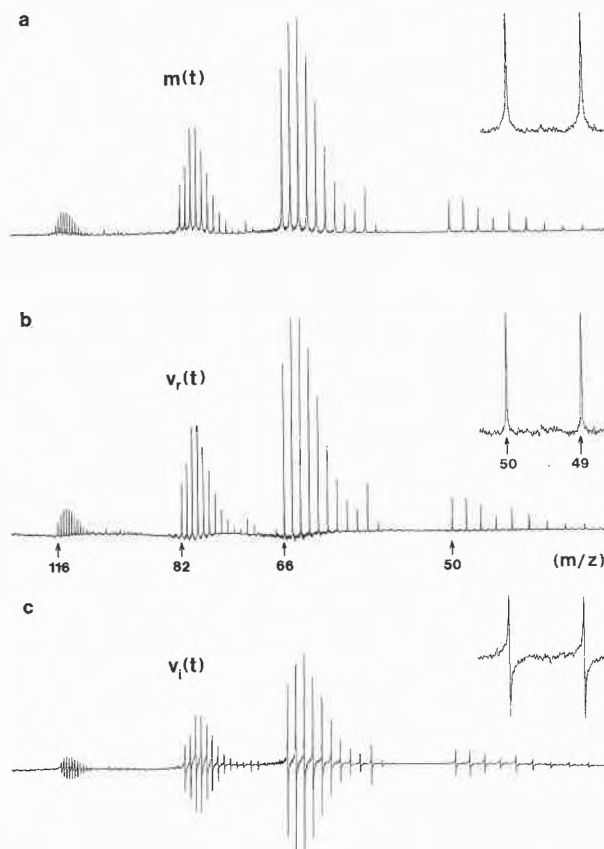


Fig. 5: a) magnitude-mode spectrum calculated from  $z_r(t)$  and  $z_i(t)$ .  
 b, c) effect of the phase correction routine.

cessing, the cross-correlation is advantageously computed using Fourier transform techniques. It is essential to point out that once the complex conjugate multiplication corresponding to the cross-correlation in the co-domain is done, it is easy to get either the spectrum  $z_r(t)$  or its *Hilbert* transform  $z_i(t)$ . Then  $z_r(t)$  and  $z_i(t)$  can be used to calculate the magnitude-mode spectrum  $m(t)$  (Fig. 5a) or they can be phase corrected with a routine commonly used in FT-NMR. In the last case,  $v_r(t)$  and  $v_i(t)$  (Fig. 5b and 5c) are obtained with line shapes characteristic for absorption-mode and dispersion-mode spectra. When high mass resolution is needed, it is worthwhile to phase correct a spectrum because the peaks are narrower on  $v_r(t)$  than on  $m(t)$ .

In conclusion, we have shown that correlation mass spectrometry is another interesting way to run a conventional FT-ICR spectrometer. A comparison of the

different techniques used with this instrument will be presented later [5].

#### Acknowledgments

The authors would like to thank *F. Trolliet* who has built part of the electronic equipment. The support of the Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique is gratefully acknowledged.

#### References

- 1 *M.B. Comisarow*, in: *Transform Techniques in Chemistry*, ed. P.R. Griffiths (Plenum Press, New York, 1978) ch. 10.
- 2 *M.B. Comisarow*: *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 4097.
- 3 *R.L. Hunter* and *R.T. McIver*: *American Laboratory* 9 (1977) 13.
- 4 *M.B. Comisarow*, *G. Parisod* and *V. Grassi*: 26th Annual Conference on Mass Spectrometry, St Louis, MO, May 28–June 2, 1978, paper W12.
- 5 A detailed description of our spectrometer will be published together with results obtained with the different techniques.
- 6 *R.R. Ernst*: *J. Mag. Res.* 1 (1969) 7.

## On the Mechanism of Extraction of Uranium(VI) from Nitric Acid Solutions by Di-(2-ethylhexyl)-phosphoric Acid 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 investigated at nitric acid concentrations ranging from 0.01 to 10N using gels prepared by swelling styrene divinyl benzene beads with mixtures of solutions of di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid and nitrobenzene. Extraction at acidities below 5N HNO<sub>3</sub> seems to be controlled by both a cation-exchange and a solvation mechanism. At higher acidities, a solvation mechanism appears to predominate.

#### Introduction

The principles of gel-liquid extraction of metal ions have been discussed in a previous publication [1]. The technique simply involves the replacement of the conventional solvent extraction process by a column operation in which the solution of the ion to be separated is passed through a column packed with the extractant after gelatinization. Only few publications [2–8] have appeared in this field. All of these were concerned only with the process application and did not deal with the extraction mechanism.

Investigations [9] have indicated that uranium (VI) can be efficiently extracted from 0.05N nitric acid solutions by gels prepared by swelling low crosslinked styrene divinylbenzene (SDVB) with di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (HDEHP) extractant and nitrobenzene diluent. The gel capacity has been found to depend on its HDEHP content. At saturation the molar ratio

of sorbed uranium (VI) to the HDEHP content of the gel has been found to be 1:2. The present study has been performed to extend the work to the extraction of U(VI) at different nitric acid concentrations and to acquire some information on the extraction mechanism.

#### Experimental

##### Materials and Reagents

The copolymer (styrene crosslinked with 2% divinylbenzene), the extractant (HDEHP) and the diluent (nitrobenzene) were obtained and purified as mentioned before [1].

##### General Procedure of Gel Preparation and U(VI) extraction

In general the procedure adopted for gel preparation was similar to that previously described [1]. Gels of different HDEHP content could be prepared by soaking the copolymer in solution mixtures of varying proportions of HDEHP and nitrobenzene. The HDEHP contents of the prepared gels were determined as mentioned elsewhere [9].

The extraction technique consisted in soaking the gel in 20 ml solution of uranium (VI) in nitric acid of the specified concentration. After equilibration, the phases were separated and uranium in the aqueous phase was determined spectrophotometrically by the thoron [10] or the arsenazo III [11] method or polarographically using the catalytic nitrate wave [12]. The distribution coefficient of uranium,  $D_u$ , was calculated as follows:

$$D_u = \frac{\text{amount of U(VI)/g dry SDVB}}{\text{amount of U(VI)/ml of aqueous phase after equilibration}}$$

#### Results and Discussions

As shown from Fig. 1 and 2, the distribution coefficient,  $D_u$ , for the gel-liquid extraction of uranium (VI) from

\* Received April 14, 1980.

\*\* Dr. Kamal Shakir to whom correspondence should be addressed.

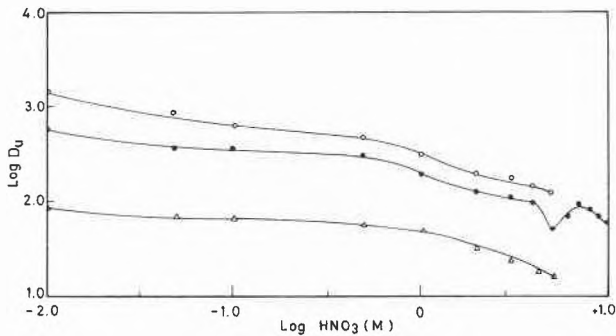


Fig. 1: Extraction of uranium (VI) at different aqueous nitric acid concentrations by gels containing 593 mg HDEHP/g dry SDVB. Initial U (VI) concentration: (○) 0.001 M, (●) 0.01 M, (△) 0.02 M.

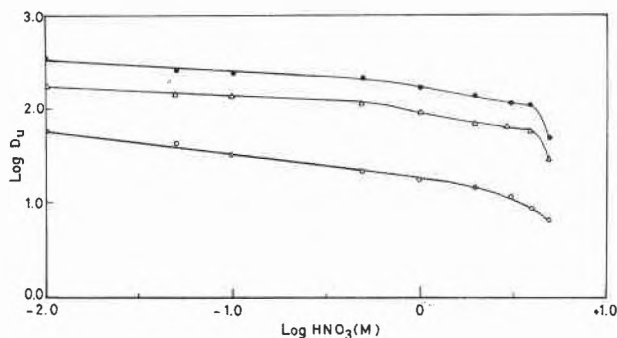
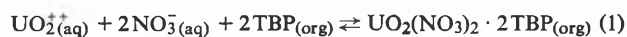


Fig. 2: Extraction of uranium (VI) from aqueous solutions of varying nitric acid concentrations by gels of different HDEHP content.

(●) 496 mg HDEHP/g dry SDVB, 0.01 M U (VI),  
(○) 496 mg HDEHP/g dry SDVB, 0.02 M U (VI),  
(△) 373 mg HDEHP/g dry SDVB, 0.01 M U (VI).

nitric acid solutions decreases with increasing acidity at acid concentrations below 5M. Above this acidity the partition coefficient increases to reach a maximum at about 7M HNO<sub>3</sub> and then decreases with further increase of acidity. Analogous extraction patterns were observed [13–19] in the liquid-liquid extraction of U (VI) with HDEHP and other dialkylphosphoric acid solvents. For such systems, it has been found that at low acidities, uranium (VI) is extracted by a cation-exchange reaction and at higher acidities by a solvation mechanism similar to that found with non-ionic reagents as, for example, tributyl phosphate (TBP) [19, 20], which is usually described by the reversible equation:

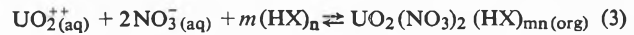


The equilibrium constant,  $K_1$ , for this reaction may be expressed by the relationship:

$$K_1 = \frac{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}(\text{org})}{\text{UO}_2^{++}(\text{aq}) \text{NO}_3^-(\text{aq})^2 \text{TBP}(\text{org})^2} \quad (2)$$

In extraction with dialkyl phosphoric acids solutions in organic diluents according to reaction (1), the equation becomes complicated due to the dimerization of the extractant. In gel-liquid extraction the situation is even more complicated due to the lack of data concerning

the state of the extractant in the gel. However, assuming that HDEHP, in the gel, is aggregated,  $n$  being the aggregation number, and that at high acidities the gel-liquid extraction of uranium (VI) takes place by the combination of  $m$  molecules of HDEHP polymer with each  $\text{UO}_2^{++}$  by a reaction similar to that observed with TBP, then the reaction may be represented by the equation:



The equilibrium constant  $K_3$  of the reaction may be expressed as follows:

$$K_3 = \frac{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{HX})_{mn}(\text{org})}{(\text{UO}_2^{++}(\text{aq})) (\text{NO}_3^-(\text{aq})) \left( \frac{C_d - mn C_u}{n} \right)^m} \quad (4)$$

where

$C_d$  refers to the total HDEHP concentration expressed as monomer,

$C_u$  the organic phase  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,

$(C_d - mn C_u)$  refers to the free or uncomplexed  $(\text{HX})_n$ , and the parentheses refer to mmole fraction.

Since the distribution coefficient relationship is expressed as

$$D_u = \text{UO}_2^{++}(\text{org}) / \text{UO}_2^{++}(\text{aq}) \quad (5)$$

the following relationship can be obtained for equation (5),

$$\log n^m D_u = \log K_3 + 2 \log \text{NO}_3^- + m \log (C_d - mn C_u) \quad (6)$$

At very low uranium (VI) loadings, the quantity  $C_u$  would be very small in comparison to  $C_d$  and it may therefore be neglected. As shown from Fig. 3, at minute uranium loadings ( $C_u/C_d \sim 1/1000$ ),  $\log D_u$  versus  $\log$  HDEHP is a straight line with a slope very

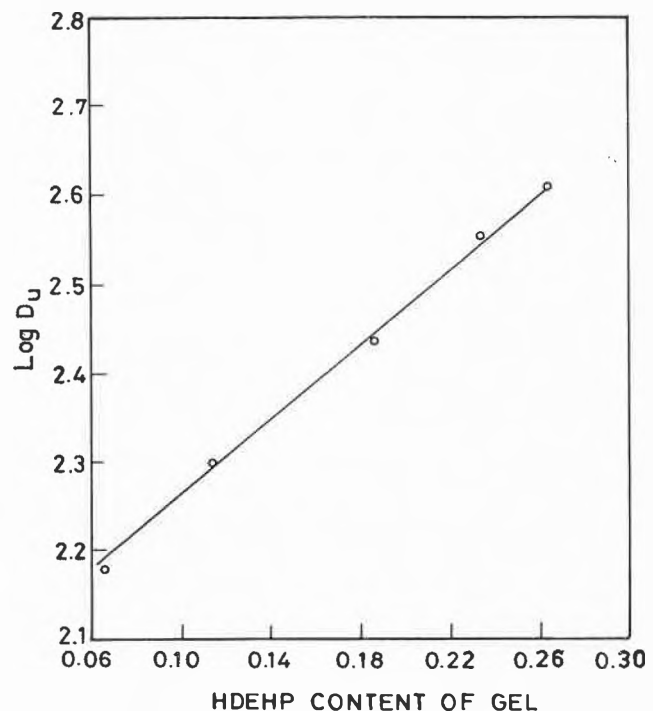


Fig. 3: Variation of  $D_u$  with the HDEHP content of the gel at initial concentrations of 6.88N HNO<sub>3</sub> and 10<sup>-4</sup>M uranium (VI).

close to 2. Assuming that at this low uranium loading the value  $mnC_u$  is negligible then the equation of the gel-liquid extraction of uranium(VI) at high acid concentrations may be:



Equation (7) leads to the following relationship:

$$\log n^2 D_u + \log K_7 + 2 \log (C_d - 2n C_u) \quad (8)$$

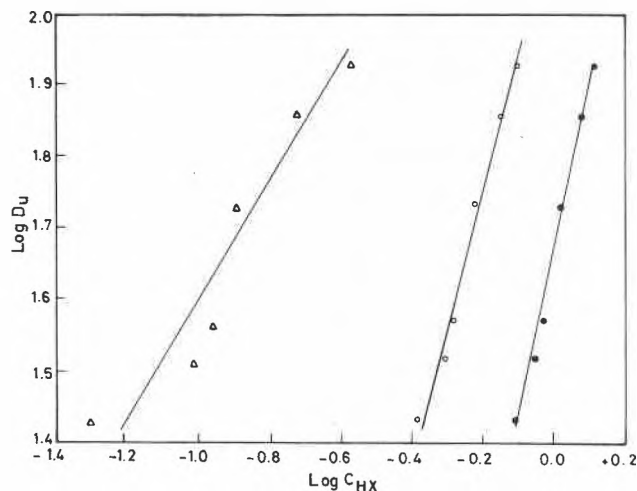
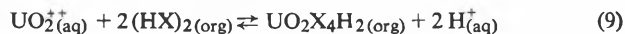


Fig. 4: Dependence of  $D_u$  upon the HDEHP content ( $C_{HX}$ ) of gels at 6.88 M  $HNO_3$  and 0.015 M U(VI).  
 $C_{HX}$ : ( $\Delta$ )  $C_d - 6C_u$ , ( $\circ$ )  $C_d - 4C_u$ , ( $\bullet$ )  $C_d - 2C_u$ .

As shown from Fig. 4, where the values of  $\log D_u$  were plotted versus  $\log (C_d - 2n C_u)$  assuming different values (1, 2 or 3) for  $n$ , a straight line with a slope of about 2 was obtained when the value 2 was substituted for  $n$ . This indicates that HDEHP in the gel is most probably dimeric.

If it is assumed that at low acidities the decrease in the distribution coefficient with the increase of  $HNO_3$  concentration is governed by an ion exchange reaction and that  $(HDEHP)_{org}$  is dimerized (as was found above), the extraction of  $UO_2^{2+}$  from aqueous nitric acid solutions can be represented by equation (9) which was found to apply in the liquid-liquid extraction of uranium(VI) from perchloric [21] or sulphuric [22, 23] acid solutions:



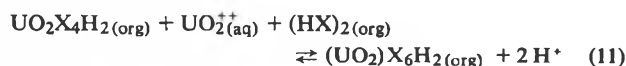
From equation (9) the following relationship can be deduced [17, 23]:

$$\log 4 D_u = \log K_9 + 2 \log (C_d - 4 C_u) / C_H \quad (10)$$

However, when values of  $\log D_u$  were plotted versus  $\log (C_d - 4C_u)/H$  (Fig. 5) at constant  $HNO_3$  concentrations ranging from 0.05 to 0.5N, it was found that equation (9) is not satisfied.

If it is assumed that, under our conditions, a polymeric uranium-HDEHP complex is formed, in addition to the reaction presented by equation (9), as it was found in the liquid-liquid extraction of uranium(VI)

from nitric [19] or sulphuric [23] acid solutions of low acidity, viz.,



the overall reaction will be:



and the following relation [18] should hold:

$$\log 4 D_u = \log K_{12} + 2 \log (C_d - 2 C_u) / C_H \quad (13)$$

When values of  $\log D_u$  were plotted versus  $\log (C_d - 2C_u)/C_H$  at varying HDEHP concentrations and constant acidity of 0.05, 0.08, 0.1 and 0.5 N (Fig. 5), it was found that equation (13) is apparently more or less satisfied, the slopes of the lines being about 1.7. Thus, it seems that at low nitric acid concentrations, a polymeric  $UO_2^{2+}$ -HDEHP complex is formed and extraction according to equation (12) occurs.

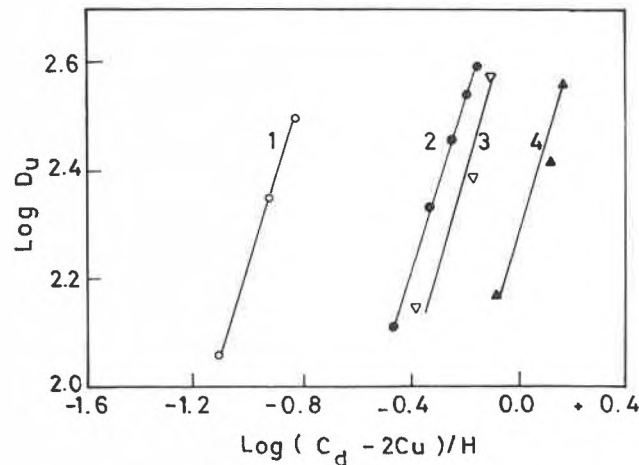
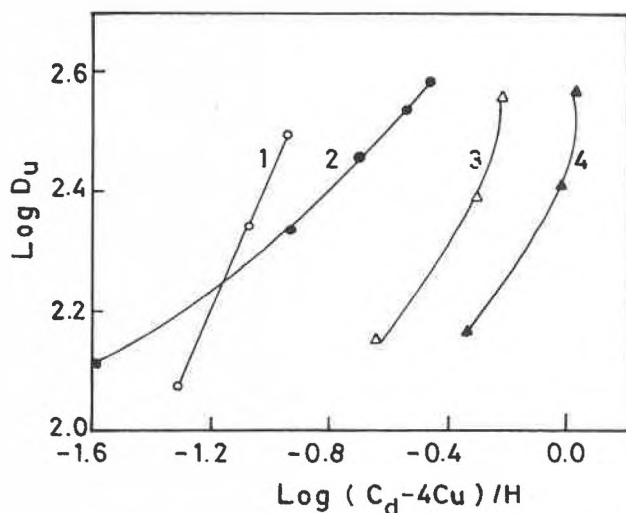


Fig. 5:  $\log D_u$  versus  $\log (C_d - 4C_u)/H$  or  $\log (C_d - 2C_u)/H$  at different levels (0.05N–0.5N) of  $HNO_3$  and of U(VI).

Curve no.:	1	2	3	4
$HNO_3$ , N:	0.5	0.09	0.1	0.05
U(VI), M:	0.01	0.015	0.01	0.01

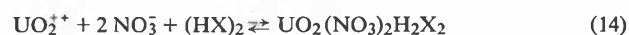
In order to investigate the hydrogen ion dependency

of the partition coefficient, values of  $\log D_u$  were plotted versus  $\log (C_d - 2C_u)/C_H$  at constant concentration of HDEHP in the gel and various aqueous acidity but it was found that equation (12) is not satisfied in the acid range examined (0.05–0.5N  $\text{HNO}_3$ ) since  $D_u$  tended to show positive deviation from straight line and the slopes of the lines were too low. However, it is obvious that the non-satisfaction of equations (9) or (12), which involves the liberation of two hydrogen ions for each  $\text{UO}_2^{++}$  ion, cannot be attributed to either trimerization (or higher polymerization) or monomerization of the extractant in the gel phase.

Since results in the present work were all obtained at  $pH$  values  $< 2$ , the deviation of our results from equation (9) or (12) cannot be attributed to the formation of polymeric uranyl species [24] in the aqueous phase. This deviation may therefore imply that gel-liquid extraction of U(VI) from dilute nitric acid solutions is not totally governed by an ion-exchange reaction.

A reaction similar to that predominating at high acidities (equation 7) probably takes place besides the cation-exchange reaction. Thus, on increasing the aqueous acidity both the hydrogen and nitrate ions concentrations increase. The increase of the hydrogen ion concentration causes a decrease in the magnitude of  $D_u$  while the increase of nitrate ion seems to increase it and consequently the obtained partition coefficient values would be the resultant of the contra-effects of hydrogen and nitrate ions.

Assuming that the HDEHP is present in the gel in the dimerized form, then equation (14) may be proposed for the extraction of  $\text{UO}_2^{++}$  at low acidity in addition to the ion-exchange equations (equation 9 and 12):



Equation (14) leads to the relationship:

$$\log 2 D_u = \log K_{14} + \log (C_d - 2C_u) \quad (15)$$

The above relationship is similar to that obtained (equation 13) assuming a polymeric cation exchange reaction. This implies that if  $\log D_u$  is plotted versus  $\log (C_d - 2C_u)$ , a straight line with a slope = 1 is obtained

if the extraction takes place according to equation (15). If it takes place according to equation (12) then  $\log D_u$  versus  $\log (C_d - 2C_u)$  should be a straight line whose slope is 2. Experimentally, the obtained slope is about 1.7, i.e., in between 1 and 2 which may indicate that the extraction, in the present case, takes place according to equation (12) and (15).

### References

- 1 K. Shakir and Shokry G. Beheir: *Chimia* 33 (1979) 192.
- 2 D. K. Hale: British patent 738,500 (1955).
- 3 H. Small: *J. inorg. nucl. Chem.* 18 (1961) 232.
- 4 A. L. Clingman and J. R. Parrish: *J. appl. Chem.* 13 (1963) 193.
- 5 K. Ueno, T. Yano and T. Kojima: *Anal. Letters* 5 (1972) 439.
- 6 Y. Sekizuka, T. Kojima, T. Yano and K. Ueno: *Talanta* 20 (1973) 979.
- 7 K. Ueno: Japan Kokai 7343,396; *Chem. Abstr.* 79 (1973) 126153 p.
- 8 K. Ueno: Japan Kokai 7410,089; *Chem. Abstr.* 80 (1974) 140894 w.
- 9 K. Shakir and Shokry G. Beheir, Extraction of uranium (VI) by di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid gels based on styrene divinyl benzene polymers, to be published in *J. of Chem. Technology and Biotechnology*.
- 10 S. P. Sangal: *Microchemical J.* 7 (1963) 331.
- 11 A. A. Nemodruk and L. P. Glukhova: *J. analyt. Chem. USSR* 18 (1963) 85.
- 12 F. Hecht, J. Korkisch, R. Patzak and A. Thiard: *Mikrochim. Acta (Wien)* 1283 (1956).
- 13 C. J. Hardy: *J. inorg. nucl. Chem.* 21 (1961) 348.
- 14 C. J. Hardy: *Nucl. Science and Engineering* 16 (1963) 401.
- 15 D. F. Peppard, G. W. Mason, J. Hucher and F. A. J. A. Brandas: *J. inorg. nucl. Chem.* 24 (1962) 1387.
- 16 C. J. Hardy: AERE Report R-3267 (1959).
- 17 T. V. Healy and J. Kennedy: *J. inorg. nucl. Chem.* 10 (1959) 128.
- 18 T. Sato: *J. inorg. nucl. Chem.* 25 (1963) 109.
- 19 H. T. Hahn: USAEC Report HW-32626 (1954).
- 20 K. Alcock, G. F. Best, E. Hesford and H. A. C. McKay: *J. inorg. nucl. Chem.* 6 (1958) 328.
- 21 C. F. Baes, Jr., R. A. Zingaro and C. F. Coleman: *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 129.
- 22 C. A. Blake, Jr., C. F. Baes, Jr., K. B. Brown, C. F. Coleman and J. C. White: 2nd International Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva (1958), United Nations, Geneva 28 (1958) 289.
- 23 T. Sato: *J. inorg. nucl. Chem.* 24 (1962) 699.
- 24 J. Sutton: *J. Chem. Soc. Suppl. Issue No. 2* S 275 (1949).

## Gas Phase Protonation of Enamines \*

Raymond Houriet \*\*, Jürgen Vogt \*\*\* and Edwin Haselbach \*\*\*\*

Institut de Chimie Physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale (EPF) Lausanne

and

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, Switzerland

## Abstract

The proton affinities and ionization energies of several enamines and of the corresponding saturated amines have been determined. From these data the hydrogen affinities of the molecular cations were calculated. The results yield energetic and structural insight into the protonation reaction of enamines in the gas phase.

Recent theoretical work [2] on the reactivity of enamines towards  $H^+$  prompts us to report our experiments in the gas phase, pertinent to this question [3].

\* Part VIII of "Studies on Radical Cations", part VII ref. [1].  
Received April 17, 1980.

\*\* Lausanne

\*\*\* Basel

\*\*\*\* Address for correspondence: Prof. Dr. E. Haselbach, Physikalisch-Chemisches Institut, Klingenbergstrasse 80, CH-4056, Basel.

The data collected in the accompanying table allow the following remarks and conclusions:

1. The difference in the gas phase proton affinities (PA)









$$\Delta PA(2, 1) = PA(2) - PA(1) < 0$$

may be rationalized on the grounds that  $sp^2$ -hybridized carbon is more electronegative than  $sp^3$ -C. Note, that in **2** the  $n$ - and  $\pi$ -basis functions are orthogonal. In line with this are the relative hydrogen affinities (HA)

$$\Delta HA(2^{\cdot+}, 1^{\cdot+}) = HA(2^{\cdot+}) - HA(1^{\cdot+}) > 0;$$

i.e. the radical electron in the HOMO of ground state **2**<sup>·+</sup> – with respect to **1**<sup>·+</sup> – is more apt to localize itself at the N-atom and to form the bond with a H-atom in the conjugate acid **2H**<sup>+</sup>. Likewise, the positive

Table 1:

	PA <sup>a)</sup> [kcal mol <sup>-1</sup> ]	I <sup>b)</sup> [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta \epsilon_{n,\pi}$ [eV]	HA <sup>c)</sup> [kcal mol <sup>-1</sup> ]
1 	231.5 231.4 <sup>d)</sup>	185.6 <sup>d)</sup>	–	103.5
2 	228.7 228.5 <sup>d)</sup>	194.6 194.6 <sup>e)</sup>	0.96	109.7
3 	230.2	190.0	–	106.6
4 	233.6	172.7	2.66	92.7
5 	232.3	188.2 <sup>f)</sup>	–	106.9
6 	230.7 <sup>d)</sup>	182.9 <sup>f), g)</sup>	1.37	100.0
7 	232.5	184.5	–	103.4
8 	238.7 <sup>d)</sup>	163.7 <sup>h)</sup>	2.56	88.8

a) Determined by ion cyclotron resonance spectroscopy (ICR); values relative to PA (tri-n-propylamine) = 233.4 kcal · mol<sup>-1</sup> [4]. The ICR spectrometer built at the EPF-Lausanne uses a flat four-section cell operated in the trapped ion mode [5].

b) First vertical ionization energy.

c)  $HA = I + PA - I(H^{\cdot})$ . Note that the heat capacity  $C_p(e^-)$  properly cancels out if  $I(H^{\cdot}) = 313.6$  kcal mol<sup>-1</sup> is used.

d) Ref. 4.

e) Brown, R.S.: Can. J. Chem. 54 (1976) 1521.

f) Ref. 6.

g) Itoh, T., Kaneda, K., Watanabe, I., Ikeda, W. and Teranishi, S.: Chemistry Letters 1976, 227.

h) Houk, K.N., and Domelsmith, L.N.: Tetrahedron Letters 1977, 1981.

charge in  $2^+$  finds less opportunity to be stabilized by C–C hyperconjugation throughout the C-skeleton.

2. Removal of the orthogonality between the N-lone pair and the C=C  $\pi$ -bond basis function in **2** and allowing their interaction as realized (and manifested by the increase in the orbital splitting  $\Delta\varepsilon_{n,\pi}$ ) in the enamines of **4**, **6** and **8** does not lead to a coherent picture with respect to basicity: While  $\Delta\text{PA}(\mathbf{4}, \mathbf{3})$  and  $\Delta\text{PA}(\mathbf{8}, \mathbf{7})$  are positive,  $\Delta\text{PA}(\mathbf{6}, \mathbf{5}) < 0$ . Note also that the absolute values  $|\Delta\text{PA}|$  are rather small. We conclude that the relative basicity of an enamine and of the corresponding saturated amine depends strongly on the system in question (vide infra).

3. A more uniform picture evolves from the pattern of ionization energies (I):  $\Delta\text{I}(\mathbf{2}, \mathbf{1}) > 0$ , but  $\Delta\text{I} < 0$  for the other pairs. These values clearly demonstrate the absence or presence, respectively, of enamine resonance in the radical cation ground states. The same conclusion can be drawn from the  $\Delta\text{HA}$ -data:  $\Delta\text{HA}(\mathbf{2}^\cdot, \mathbf{1}^\cdot) > 0$ , while  $\Delta\text{HA}$  for the other couples  $< 0$ . Judging from molecular models **6** is the least conjugating system for steric reasons; as a result  $|\Delta\text{I}(\mathbf{6}, \mathbf{5})|$ ,  $\Delta\varepsilon_{n,\pi}(\mathbf{6})$  and  $|\Delta\text{HA}(\mathbf{6}^\cdot, \mathbf{5}^\cdot)|$  have the smallest values. This steric feature appears ultimately also responsible for  $\Delta\text{PA}(\mathbf{6}, \mathbf{5}) < 0$  (c.f. 2).

4. With respect to the question of C- vs. N-protonation it appears safest to concentrate on **4**. This compound is (except for an additional  $\text{CH}_3$ -group) a formal hydrogenation product of **2**. The experience of photoelectron spectroscopy suggests that substituent effects on the reactive centres are very similar in **2** and **4**; these two bases are thus ideal for the purpose of disclosing the features of enamine resonance. We note in passing that from photoelectron spectroscopy **2** exhibits  $\varepsilon(n) = -8.44 \text{ eV}/\varepsilon(\pi) = -9.40 \text{ eV}$ , while **4** has  $\varepsilon(n - \lambda\pi) = -7.49 \text{ eV}/\varepsilon(\pi + \lambda n) = -10.15 \text{ eV}$  [6]. Hence, allowing for resonance interaction in **4**, the ensuing displacement of orbital energies occurs under essential preservation of the centre of gravity, its slight upward shift possibly indicating that overlap cannot be fully neglected. This result once more demonstrates that **2** and **4** differ essentially only with respect to enamine resonance.

Assuming protonation of **4** at the N-atom, the corresponding PA (i.e.  $\text{PA}_N$ ) would be about equal to that of **2** (which undoubtedly protonates at the N-atom), reduced by the resonance energy (RE) of **4**. For the latter we take  $\text{RE} \sim 4 \text{ kcal mol}^{-1}$  as established from equilibration studies between enamines and isomeric homo-enamines [7]. We thus arrive at an estimated  $\text{PA}_N(\mathbf{4})$  of  $\sim 224.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , which is well below the experimental figure. Note also that  $\text{PA}_N(\mathbf{2})$  is larger than estimated  $\text{PA}_N(\mathbf{4})$ , but  $\text{PA}_N(\mathbf{2}) < \text{PA}(\mathbf{4})$  experimentally. From this it follows that **4**, under thermodynamical control, most probably is protonated at  $\text{C}_\beta$ , and that therefore the difference in PA's between C- and N-protonation of **4** amounts to about  $\Delta\text{PA}_{\text{C,N}}(\mathbf{4}) \sim 9 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

We shall not apply the above treatment to the other enamines, for which a model system equivalent to **2** is lacking. One may, however, envisage that for enamines with equally delocalized  $\pi$ -system as present in **4**,  $\Delta\text{PA}_{\text{C,N}}$  is also positive. Steric inhibition of resonance may, on the other hand, well lead to a sign inversion, the ideal example for this being **2**. Judging by the arguments put forward under 2., **6** may already belong to that class. It follows that a similar generalization with respect to the magnitude of  $|\Delta\text{PA}_{\text{C,N}}|$  is impossible, as the latter depends strongly on the system in question. Nevertheless, we note a striking similarity between our result for  $\Delta\text{PA}_{\text{C,N}}(\mathbf{4})$  and earlier experimental [8] and theoretical [9] estimates for  $\Delta\text{PA}_{\text{C,N}}$  of vinylamine, the simplest member of the enamine class of compounds.

5. An estimate of the enamine radical cation resonance energy may be obtained from the ionization energies of **1** to **4**. Assuming  $\Delta\text{I}(\mathbf{2}, \mathbf{1})$  as due purely to the change in C–C hyperconjugation, the ionization energy of a hypothetical nonconjugating system, i.e.  $\mathbf{4}_{\text{nc}}$ , may be calculated as

$$I(\mathbf{4}_{\text{nc}}) = I(\mathbf{3}) + \Delta\text{I}(\mathbf{2}, \mathbf{1}).$$

Hence, the stabilization of  $\mathbf{4}^\cdot$  due to  $n-\pi$  conjugation with respect to  $\mathbf{4}_{\text{nc}}^\cdot$  (i.e. the resonance energy of  $\mathbf{4}^\cdot$ , RE) is given as

$$\text{RE}(\mathbf{4}^\cdot) = I(\mathbf{4}_{\text{nc}}) - I(\mathbf{4}) = 26 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Another way of arriving at that quantity is to consider just the frontier orbital energy change in passing from **2** to **4**. This leads to  $\text{RE}(\mathbf{4}^\cdot) = 0.95 \text{ eV} \triangleq 22 \text{ kcal mol}^{-1}$ , in close agreement with the result of the former approach. An essential prerequisite for the latter is the aforementioned fact that the energy shifts between the highest two orbitals of **2** and **4**, by virtue of the near preservation of their centre of gravity, are directly related to the absence or presence of enamine resonance in the respective radical cations. The results for  $\text{RE}(\mathbf{4}^\cdot)$  indicate a strong stabilizing delocalization of the positive charge in the ion, in agreement with the finding, that enamines are readily oxidized with rather weak oxidants [10]. A complete account of the present results will be given in a full paper.

#### Acknowledgement

Support by the «Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung» through grants Nr. 2.734. – 0.77 (R.H.), 2.011–0.78 (J.V.) and 2.015–0.78 (E.H.) is gratefully acknowledged. We thank Prof. C.A. Grob and Dr. P. Wenk for providing some samples for this investigation.

#### References

- Forster, P., Gschwind, R., Haselbach, E., Klemm, U. and Wirz, J.: *Nouv. J. Chimie*, in press.
- Ellenberger, M.R., Eades, R.A., Thomsen, M.W., Farneth, W.E. and Dixon, D.A.: *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, (1980) 7151, and references cited therein.

- 3 For corresponding condensed phase work see *Alais, L., Michelot, R. and Tchoubar, B.*: C. R. Acad. Sc. Paris 273c (1971) 261;  
*Marzaguil, H. and Lattes, A.*: Bull. Soc. Chim. France 1972, 1880.
- 4 *Aue, D. H. and Bowers, M. T.*, in "Gas Phase Ion Chemistry", Vol. 2, p. 1 (M. T. Bowers, editor), Academic Press, New York (1979).
- 5 *McMahon, T. B. and Beauchamp, J. L.*: Rev. Sci. Instrum. 43 (1972) 509.
- 6 *Colonna, F. P., Distefano, G., Pignataro, S., Pitacco, G. and Valentin, E.*: J. Chem. Soc. Farad. II 1975: 1572.
- 7 *Fowler, F. W.*, cited in: *Cook, M. J., Katritzky, A. R., Page, A. D., Tack, R. D. and Witek, H.*: Tetrahedron 32 (1976) 1773.
- 8 *Bowen, R. D., Williams, D. H. and Hvistendahl, G.*: J. Amer. Chem. Soc. 99 (1977) 7509.
- 9 *Müller, K. and Brown, L. D.*: Helv. Chim. Acta 61 (1978) 1407.
- 10 *Effenberger, F., Podszun, W., Schoeller, W. W., Seufert, W. G. and Stohrer, W.-D.*: Chem. Ber. 109 (1976) 306.

## Palladiumkomplexe mit porphinoidelem Ligandsystem \*,\*\*

Peter Geisser, Peter Schmid und Rolf Scheffold \*\*\*

Institut für organische Chemie der Universität Bern

### Abstract

In the presence of palladium (II) salts the bicyclic amidine **1** forms diazaporphinpalladium complexes by cyclocondensation. Depending on the reaction conditions the 1,11-dimethoxy complex **2**, the 1-methoxy complex **3** or the annulene complex **4** are obtained. **2**, **3** and **4** can be interconverted by reversible addition and elimination reactions.

Komplexe mit makrocyclischem Ligandsystem, die als Zentralatom Kobalt auf der formalen Oxydationsstufe (I) ( $d^8$ ) enthalten, reagieren ausgehend vom Metall bezüglich elektrophilen Kohlenstoffverbindungen als sogenannte Supernucleophile [2]. Beispiele dafür sind Vitamin-B<sub>12</sub>s [3], Cobaloxime [4], Kobalt(I)phthalocyanine [5] und die Vitamin-B<sub>12</sub>-Modellverbindung 1-Hydroxy-[8H-HDP]kobalt(I) [6]. Die isoelektronischen Metallkomplexe mit Nickel(II) ( $d^8$ ) als Zentralatom hingegen sind demgegenüber bedeutend weniger reaktiv und der Angriff eines Carbeniumions findet nicht am Zentralatom, sondern an einem Stickstoffatom des Liganden statt [7]. Eigene Rechnungen basierend auf einem «extended Hückel Modell» [8] (SCCC-MO mit zusätzlich quadratischer Ladungsiteration am Zentralatom) zeigen, dass für Vitamin B<sub>12</sub>s und 1-Hydroxy-[8H-HDP]kobalt(I) die obersten besetzten Orbitale vorwiegend Metallcharakter haben, während in entsprechenden Nickel(II)-Komplexen das höchste besetzte Orbital ein reines Ligand- $\pi$ -Orbital ist und energetisch tiefer liegt [9].

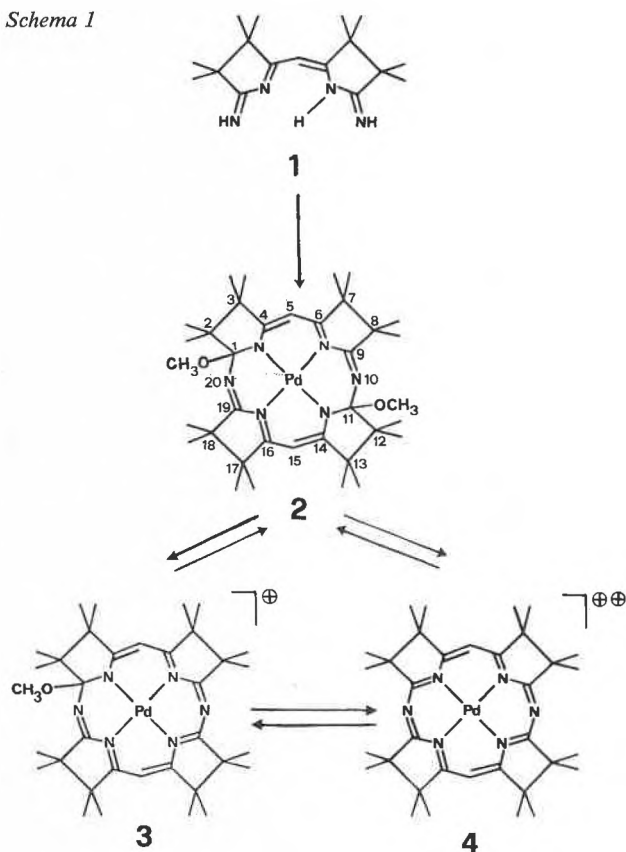
Grundsätzlich ist zu erwarten, dass sich Palladium-Komplexe ähnlich wie Nickel-Komplexe verhalten. Es stellt sich dabei jedoch die Frage, ob in Palladiumkomplexen mit porphinoidelem Ligandsystem gewisse Orbitale mit Metallcharakter genügend angehoben sind, so dass das Zentralatom bezüglich elektrophilen Kohlenstoffverbindungen als Nucleophil reagieren kann. Um dieser Frage nachzugehen, wurden die Komplexe **2**, **3** und **4** synthetisiert.

\* Eingegangen am 25. April 1980.

\*\* 7. Mitteilung über Synthese und Reaktionen von porphinoidelem Metallkomplexen. 6. Mitt. [1].

\*\*\* Prof. R. Scheffold, Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

Schema 1



Als Ausgangsmaterial diente das vinyloge Amidin **1**, welches aus Aceton über Tetramethylbernsteinsäuredinitril in vier Stufen und hoher Ausbeute bequem zugänglich ist [10]. Wie beim Aufbau der entsprechenden Nickel- [11] und Kobaltkomplexe [1] erfolgte die Cyclisierung nach Komplexierung zweier Liganden **1** an einem gemeinsamen Pd(II)-Zentralatom durch Kondensation unter Abspaltung von Ammoniak. Zur präparativen Darstellung von **2** wurde **1** und frisch bereitetes Diammonium-tetrachloropalladat im molaren Verhältnis 2:1 erst in Methanol gekocht und anschliessend mit Natriummethanolat umgesetzt, wobei sich cis-1,11-Dimethoxy[10H-HDP]palladium(II)

(2) in über 96 % Ausbeute bildete. Durch Behandlung mit wasserfreien Säuren sind daraus durch stufenweise Elimination der Methoxyreste das Monomethoxy-Derivat **3** und der Annulen-Komplex **4** leicht zugänglich. Umgekehrt lässt sich aus **4** durch Addition von Methanolanionen ebenfalls stufenweise wieder um **3** und **2** bereiten. Wie bei den entsprechenden Nickelkomplexen [11] verlaufen diese Additions- und Eliminierungsreaktionen mit praktisch quantitativer Ausbeute.

### Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen siehe [10].

*cis*[1,11-Dimethoxy-2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-hexadecamethyl-10,20-diaza-decahydroporphinato] palladium (II) (**2**) (abgekürzt: *cis*-1,11-Dimethoxy[10H-HDP] palladium)

In 160 ml Methanol wurden 8,0 g (45 mMol) Palladiumdichlorid und 4,8 g Ammoniumchlorid unter Rühren bei RT. während 16 Std. zu  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$  umgesetzt. Nach Zugabe von 25,9 g (90 mMol) **1** [10], gelöst in 100 ml Methanol, wurde unter Argon 5 Std. unter Rückfluss gekocht. In das klare, gelbe Reaktionsgemisch wurde eine Lösung von 24,3 g (450 mMol) Natriummethanolat in 200 ml Methanol innert 30 Min. zugetropft und anschliessend 40 Std. gekocht. Nach Abkühlen auf RT. wurden langsam 230 ml Wasser zugegeben, 15 Min. gerührt, das hellgelbe Kristallisat durch Filtration durch eine Glasfilternutsche abgetrennt, 3 mal mit wenig Methanol/Wasser 2:1 und 1 mal mit Methanol gewaschen und 72 Std. bei 25°/0,01 Torr getrocknet; 30,8 g **2** (96,5%). Zur Analyse wurde 3 mal aus Methylchlorid/Methanol 1:1 umkristallisiert und 16 Std. bei 50°/0,01 Torr getrocknet.

$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}$  Ber.: C 60,76 H 7,93 N 11,81 %  
Gef.: C 60,71 H 8,08 N 11,78 %

UV./VIS. (EtOH, log  $\epsilon$ ): 408 (4,09), 390Sch (4,00), 303 (4,00), 258Sch (4,03), 245 (4,09). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 2970s, 1670m, 1580s, 1565m, 1511s, 1475m, 1430s, 1375s, 1290s, 1152s. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,77 bis 1,30 Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,77, 1,06, 1,10, 1,14, 1,30 (total 48H, 16 CH<sub>3</sub>-); 3,44 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>O-); 4,97 (s, 2H, olefinische H). – MS (Direkteinlass, 50° Pd = 106) 710 (M<sup>+</sup>, 3,5), 679 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>, 100), 648 (M<sup>+</sup>-2OCH<sub>3</sub>, 75), 633 (66), 618 (40), 603 (25), 588 (30), 573 (15), 558 (23), 543 (10), 528 (17), 513 (5).

[1-Methoxy-2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-hexadecamethyl-10,20-diaza-octahydroporphinato] palladium-trifluormethylsulfonat (**3**) (abgekürzt: 1-Methoxy[8H-HDP] palladium-trifluormethylsulfonat).

In 20 ml Methanol wurden 1,42 g (2,0 mMol) **2** aufgeschlämmt und 1,75 ml (2,0 mMol) 1,14 N Trifluormethansulfonsäure in Methanol zugegeben. Nach 16 Std. Kochen am Rückfluss wurde filtriert und das klare Filtrat eingedampft. Nach 24 Std. Trocknen bei 25°/0,01 Torr verblieben 1,66 g **3** (100%) als gelbes Kristal-

lisat. Zur Analyse wurde aus CCl<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>OH umkristallisiert und 24 Std. bei 60°/0,01 Torr getrocknet. UV./VIS. (CHCl<sub>3</sub>), 423 (3,89), 393 (3,95), 373 (3,94), 356 (3,92), 308 (4,41), 260 (4,15), 241 (4,15); – IR. (CHCl<sub>3</sub>), 2960m, 1710w, 1700w, 1548m, 1494s, 1270s, 1150s, 1140s, 1107s. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 0,92 bis 1,42 Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,92, 1,17, 1,22, 1,30, 1,39, 1,49 (total 48H, 16CH<sub>3</sub>-); 3,25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-), 6,07 (s, 1H); 6,35 (s, 1H).

[2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-Hexadecamethyl-10,20-diaza-hexahydroporphin] palladium-bis-tetrafluorborat (**4**) (abgekürzt: [6H-HDP] palladium-bis-tetrafluorborat)

In 70 ml abs. Methylchlorid wurden unter Argon 13,3 g (18,7 mMol) **2** aufgenommen und mit einer Lösung von 23 g (121 mMol) Triäthylxoniumtetrafluorborat in 100 ml abs. Methylchlorid versetzt. Erst wurde 30 Min. am Rückfluss gekocht und anschliessend 150 ml Methylchlorid abdestilliert, wobei sich aus der Lösung violette Kristalle auszuscheiden begannen. Nach 2 Std. Stehen bei RT. wurde unter Argon filtriert und das Kristallisat 3 mal mit 10 ml abs. Methylchlorid gewaschen und 16 Std. bei 25°/0,01 Torr getrocknet. 13,2 g **4** (86%).

$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_6$  Pd Ber.: C 49,61 H 6,12 N 10,21 %  
Gef.: C 49,50 H 6,17 N 10,16 %

UV./VIS. (CHCl<sub>3</sub> enthaltend 5% Triäthylxoniumtetrafluorborat) 452 (4,05), 427 (4,01), 335 (4,36), 294Sch (3,97), 253 (3,23), 242 (3,23). – <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) 1,33 (s, 24H, 8CH<sub>3</sub>-), 1,40 (s, 24H, 8CH<sub>3</sub>-), 6,37 (s, 2H, olefinische H).

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 2.630-0.76) unterstützt.

### Literatur

- 1 G. Rytz und R. Scheffold: *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 733.
- 2 G. N. Schrauzer: *Angew. Chem.* 88 (1976) 465; *Int. Ed.* 15 (1976) 417.
- 3 W. Friedrich, «Fermente, Hormone, Vitamine» III/2: Vitamin B<sub>12</sub> und verwandte Corrinoiden, G. Thieme, Stuttgart 1975, S. 33.
- 4 H. Eckert und I. Ugi: *Liebigs Ann. Chem.* (1979) 278.
- 5 R. Scheffold, M. Dike, S. Dike, T. Herold und L. Walder: *J. Am. Chem. Soc.* (1980) im Druck; E. Amble und R. Scheffold: *Angew. Chem.* (1980) im Druck; G. Rytz, Dissertation, Universität Bern (1979); L. Walder, Dissertation, Universität Bern (1979).
- 6 K. Meier, Dissertation, Universität Bern (1978).
- 7 R. Hoffmann: *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397.
- 8 K. Meier, G. Calzaferri und R. Scheffold: *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung; Ch. Bosshard, Dissertation, Universität Bern, in Vorbereitung.
- 9 R. Scheffold, J. Löliger, H.-U. Blaser und P. Geisser: *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 49.
- 10 J. Löliger und R. Scheffold: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 3013.

# Vortragsreferate

## Société Vaudoise des Sciences Naturelles

23. Januar 1980

Prof. Dr. Gregory R. Choppin, Department of Chemistry, Florida State University, Tallahassee, Fl., 323=6, USA \*

### Practical and Basic Problems in Disposal of Wastes from Nuclear Reactors

The disposal of radioactive wastes from nuclear reactors must be accomplished in a manner which ensures acceptable, minimum risk to future generations. During the useful lifetime of an uranium fuel element in a light water reactor, for each kilogram of uranium initially present, approximately 20 grams of fission products and 9 grams of transuranium elements (mostly plutonium) are formed and constitute the potential "waste". Two general concepts have been proposed for disposal of the waste - "once through" and reprocessing prior to disposal.

In the "once through" concept, the used fuel elements would be stored with no treatment. This is believed to have the advantage that it would be very difficult for the plutonium to be isolated for misuse (i. e., it is a "non-proliferation approach"). However, it also means that the remaining uranium and the plutonium would not be recovered for further use in new fuel elements. Also it is likely that the hazard to future generations is greater in this approach.

In the reprocessing approach, the spent fuel elements are dissolved and treated chemically to recover the remaining uranium and the plutonium. The fission products plus small amounts of the actinides (U → Am) constitute the waste for disposal. Most national programs are directed to this concept.

Various systems for permanent disposal of the waste are under study. These include deposition in deep ocean sediments, in clay or salt deposits and in granite. The fission products are the major potential hazard in the waste for the first several hundred years after which the actinides become more significant as their radioactive lifetimes generally exceed those of the major fission products of concern (e. g., <sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs). Whatever the geologic medium chosen, retention for hundreds of years is not a major problem. However, retention for as long as a million years, as may be required for the actinides, is quite another problem. Obviously, extensive knowledge of the behaviour of the actinides, particularly plutonium, in the ecosystem is an urgent need.

We are conducting studies on the binding of actinides to humic and fulvic acids. These are natural polymeric substances found in soils and both fresh and marine waters and are known to bind metal ions well. Humic acids range in molecular weights from ca. 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> and are soluble above pH 3-3.5. Fulvic acids are smaller (M. W. range 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup>) and soluble at all pH's. Both polymers have a variety of organic functional groups.

Analysis of the data for Am<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup> and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> gave two binding constants for each of the cations. The binding sites are most likely aromatic carboxylate groups; the lower constant may reflect binding of the cation to a single carboxylate group while the higher constant could be associated to binding simultaneously to two carboxylates. Both binding constants increase with pH due to increasing ionization of the polyelectrolyte. For all three cations, the constants were large, indicating strong retention of actinides (including Pu) in the III, IV and VI oxidation states.

Calculations of the competition for Pu (IV) between hydrolysis and humate binding in solution showed that at pH 6, humate binding dominates at humate concentrations above 10<sup>-5</sup> meg. ml<sup>-1</sup> while at pH 7 2 × 10<sup>-4</sup> meg. ml<sup>-1</sup> concentrations of humate

are required to overcome hydrolysis. Humate and fulvate concentrations are typically in this range. Therefore, we can conclude that humate and fulvate binding is significant in the ecological behavior of actinides.

We also conducted a preliminary kinetic study of thorium-humate dissociation. Approximately half dissociated within 24 hours but it seems that the remainder is essentially kinetically inert. Again, this indicates a significant role for humic substances in the behavior of actinides in aquatic and soil systems.

Summarized by the author

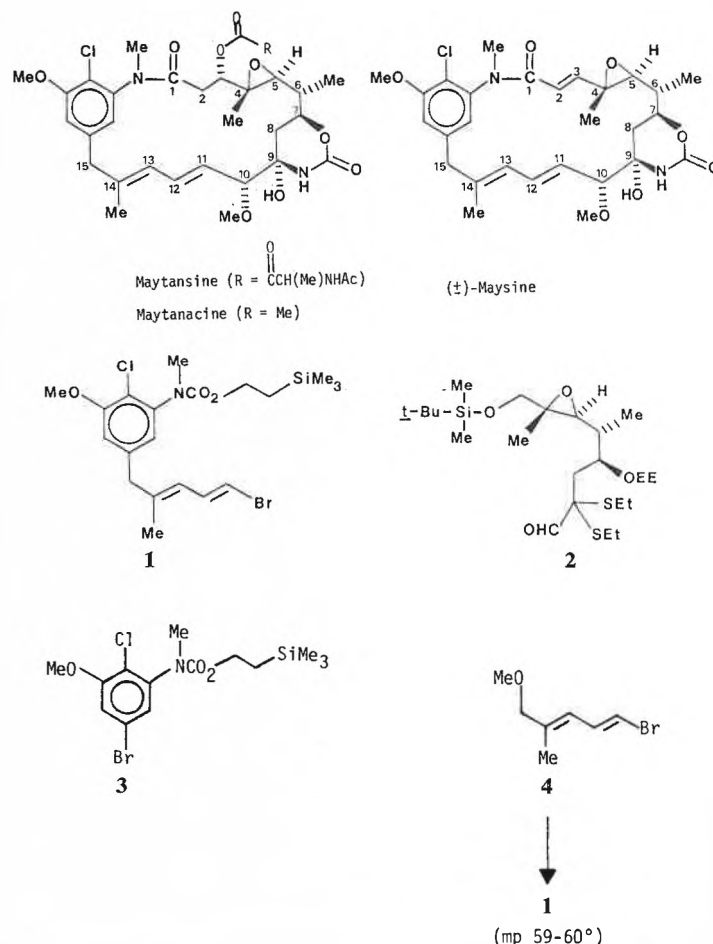
## Basler Chemische Gesellschaft

8. Mai 1980

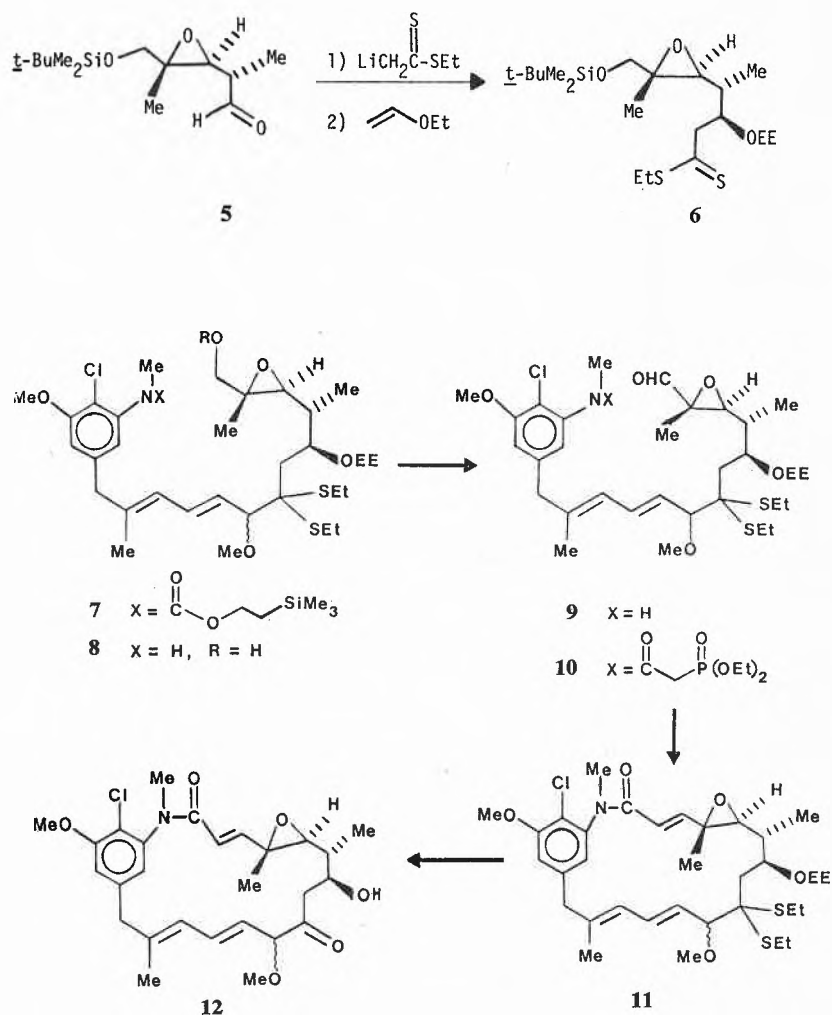
Prof. Dr. A. I. Meyers, Colorado State University, Fort Collins, Colorado 80523/USA

### The Total Synthesis of Maytansinoids

The synthetic effort to reach maytansine, or its simple derivative maytanacine, has occupied the attention of a number of groups throughout the world. Recently, the first naturally occurring maytansinoid was synthesized [JACS, 101, 7104 (1979)] in our laboratory and it is the purpose of this lecture to recount the synthetic scheme. The key fragments for the convergent synthetic



\* 1980-81 von Humboldt Awardee, European Institute for Transuranium Elements, Karlsruhe, Federal Republic of Germany.



approach were the "southwest" **1** and the "northeast" **2**. The preparation of **1** and **2** are given. Coupling of the tetrasubstituted aryl bromide **3** with the diene mesylate via a mixed cuprate gave crystalline **1**. The "northeast" fragment **2** was prepared from isomerically pure **5** in a series of reactions shown. The diastereomeric ratio of **6** was 3:1 (via nmr) and was treated with EtMgI and N-methyl-N-formyl-pyridine to give **2**. The key coupling of **1** and **2** was accomplished via *t*-BuLi ( $-90^\circ$ ) and treated with MeI to form the major precursor **7**. Removal of the silyl protecting group gave **8**, oxidation of the primary alcohol gave **9**

and acylation with  $\alpha$ -phosphonate acetyl chloride gave **10**. The ring closure was carried out as a Horner-Wadsworth-Emmons reaction to give the macrocycle **11** in 65% yield. Removal of the various protecting groups gave the  $\beta$ -hydroxy ketone **12** which was treated with phenylchloroformate and ammonia to give ( $\pm$ )-maysine and its C-10 (OMe) epimer. HPLC separation gave pure ( $\pm$ )-maysine identical (except  $[\alpha]_D$ ) with the natural material. The total synthesis of maysine is in progress and will also be discussed.

Summarized by the author

# Praxis, Technik

## Erfahrungen mit einem gradientlosen Gasphasenreaktor bei der Ermittlung kinetischer Parameter



R. Jäger \*

Eidg. Technische Hochschule, Zürich



G. Gut \*

### Abstract

An example of a catalytic dehydrogenation in a gradientless reactor is given and its characteristic behaviour is explained. The limitations of application are shown and some suggestions to overcome the shortcomings are presented. With the estimation of kinetic parameters from differential, integral and gradientless reactor data, some advantages and disadvantages of each type of reactor are discussed.

### 1. Einleitung

Kinetische Untersuchungen in der heterogenen Gasphasenkatalyse werden bis heute im Labor zum überwiegenden Teil in Differential- und Integralreaktoren durchgeführt. Beide Reaktortypen sind mit art-typischen Mängeln behaftet, bieten aber auch gewisse Vorteile. Die Grundidee bei der Entwicklung des sog. gradientlosen Reaktors (GLR) bestand nun darin, die Vorteile beider Reaktortypen zu vereinen und die Nachteile zu eliminieren.

Am Beispiel der Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon und Wasserstoff werden Erfahrungen mit einem gradientlosen Reaktor bei kinetischen Untersuchungen erläutert und ein Vergleich angestellt mit Untersuchungen in einem Differential- und einem Integralreaktor.

### 2. Der gradientlose Reaktor (GLR)

Beim verwendeten Reaktor handelt es sich um einen solchen mit interner Gaszirkulation (Autoklave Engi-

neers Inc.), wie er von *Berty* entwickelt und erstmals 1969 vorgestellt wurde [1].

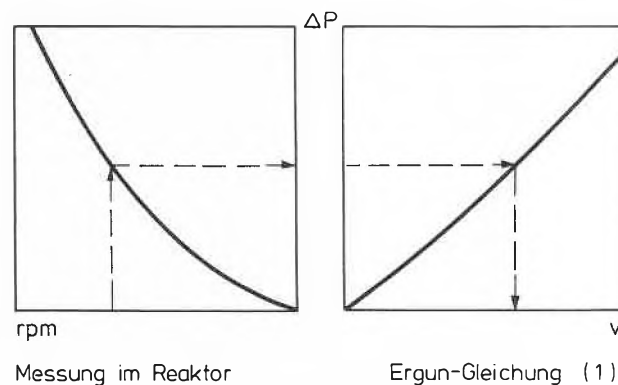
### 3. Charakterisierung des Reaktors

An einen GLR werden folgende grundlegende Anforderungen gestellt:

- Definierter Zustand von Gas und Katalysator, d. h. definierte Reaktionsbedingungen.
- Der Reaktor verhält sich global wie ein kontinuierlich betriebener, ideal durchmischter Rührkessel (IDR).
- Keine signifikanten Konzentrations- und Temperaturgradienten im Katalysatorbett.

#### 3.1 Strömungsverhalten im Festbett

Bei definiertem Zustand von Gas und Katalysator ist der Druckabfall über dem Festbett ein direktes Mass für die mittlere Gasgeschwindigkeit durch das Bett, wie dies durch Abb. 1 veranschaulicht wird.



Messung im Reaktor

Ergun-Gleichung (1)

Abb. 1: Bestimmung der mittleren Gasgeschwindigkeit im Kontaktbett des GLR.

Ergun-Gleichung:

$$\frac{\Delta p}{\rho v^2} \frac{D_p}{L} \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} = 150 \frac{(1-\varepsilon)\mu}{D_p \rho v} + 1,75 \quad (1)$$

#### 3.2 Mischungsverhalten des Reaktors

Das Mischungsverhalten des Reaktors wurde gemäss folgender Kriterien untersucht:

- 1) Aus gemessenen Verweilzeitverteilungen wurde der ideal durchmischte Volumenanteil und die Kesselzahl einer äquivalenten Rührkesselkaskade in Funktion der mittleren Verweilzeit bestimmt. Daraus konnte als Randbedingung zum 2. Kriterium der Bereich der mittleren Verweilzeiten abgegrenzt wer-

\* Reinhard Jäger, dipl. Chem. Ing. ETH, und Prof. Dr. Günther Gut, Technisch-chemisches Laboratorium ETH, CH-8092 Zürich.

den, in welchem der Reaktor global hinreichend durchmischt arbeitet.

- 2) Unter Einbezug der gemessenen Kinetik der chemischen Reaktion wurde die Rezirkulationsrate in Beziehung gesetzt zur Differenz zwischen realem Umsatz und theoretischem Umsatz bei idealem Verhalten. Daraus konnte für jeden realen Umsatz und jede Rezirkulationsrate der systematische Fehler  $\Delta x = x_{\text{real}} - x_{\text{IDR}}$  bestimmt werden, welcher ein Mass für den Mischungsgrad im realen Reaktor ist.

### 3.3 Temperaturgradienten

Da im Berty-Reaktor die Reaktion lediglich im stationären Katalysatorbett abläuft, wo praktisch Pfropfströmung vorliegt, können im Katalysatorbett auch dann Temperaturgradienten auftreten, wenn der Reaktor hinreichend durchmischt ist. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Systematische Fehler und Temperaturgradienten einiger ausgewählter Experimente.

Versuch Nr.	$\Delta x$	$\Delta T_{\text{exp}}$ [°C]	$\Delta T_{\text{adiab}}$ [°C]	R	Re
1	0,015	12	11,9	12,5	45,7
2	0,008	5	4,7	43,4	37,0
3	0,019	18	17,3	6,6	52,2
4	0,004	2	2,7	57,3	51,8
5	0,006	5	6,2	16,0	61,7
6	0,007	8	8,7	7,9	72,9
7	0,003	0,2	1,2	57,9	58,7
8	0,002	0,1	0,8	111,7	55,8
9	0,003	0,7	3,1	23,0	58,6
10	0,004	0,6	3,4	30,5	49,9
11	0,002	0,4	1,2	182,8	81,9
12	0,000	0,2	0,6	50,9	198,5

Der Reaktor arbeitet nicht bei allen Bedingungen hinreichend gradientfrei (Versuch 1–6). Durch geeignete Wahl von Edukt dosierung und Katalysatormenge ist es aber möglich, unter Inkaufnahme eines eingeschränkten Messbereiches, eine weitgehend gradientfreie Betriebsweise zu realisieren (Versuch 7–12).

### 4. Auswertung der Messungen

Die Auswertung der Messdaten erfolgte beim gradientlosen Reaktor und beim Differentialreaktor mit einem nichtlinearen Regressionsprogramm, das Parameter nichtlinearer Funktionen nach einem Minimalisierungsverfahren anhand eines Datensatzes bestimmt. Die Daten aus dem Integralreaktor wurden mit einem durch eine Integrationsroutine erweiterten nichtlinearen Regressionsprogramm ausgewertet, das zusätzlich in der Lage ist, ein eingelesenes Temperaturprofil in die Rechnung miteinzubeziehen [2].

$$-r_A = \frac{k_o \exp(-E_a/RT) K_{A_o} \exp(-\Delta H_A/RT) (y_A - y_R y_S / K_y)}{[1 + K_{A_o} \exp(-\Delta H_A/RT) y_A + K_{R_o} \exp(-\Delta H_R/RT) y_R + K_{S_o} \exp(-\Delta H_S/RT) y_S]^2} \quad (2)$$

A = Cyclohexanol; R = Cyclohexanon; S = Wasserstoff.

Es wurden verschiedene Adsorptionsmodelle vom Typ Langmuir-Hinshelwood sowohl ohne als auch mit Adsorption von Wasserstoff durchgerechnet. Die beste Anpassung wurde mit einem Modell erreicht, das die Adsorption von Wasserstoff mitberücksichtigt [siehe Gleichung (2)].

### 5. Simulation von Umsatzkurven und Konzentrationsprofilen

Die Überprüfung der berechneten Modellparameter erfolgte durch Vergleich von experimentell gemessenen Umsatzkurven (GLR) und Konzentrationsprofilen (Integralreaktor) mit simulierten Kurven aufgrund berechneter Parameterwerte (Abb. 2). Die berechneten

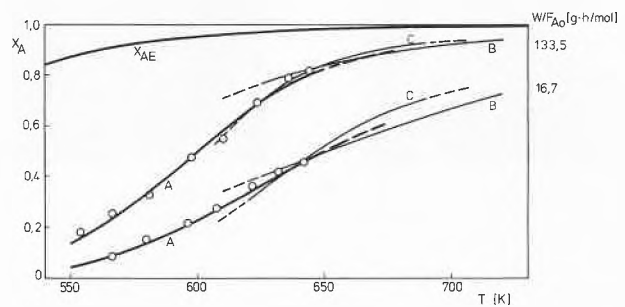


Abb. 2: Simulierte und im GLR gemessene Umsatzkurven in Abhängigkeit der Temperatur aus: A = GLR; B = Differentialreaktor; C = Integralreaktor.

Kurven sind in denjenigen Temperaturbereichen ausgezogen, aus welchen experimentelle Messpunkte vorlagen; sie stimmen im für alle drei Auswertungen gültigen Bereich gut überein und vermögen die Messpunkte gut wiederzugeben. Andererseits ist ersichtlich, dass bei Extrapolation ausserhalb des Messbereiches grosse Fehler auftreten können (gestrichelte Kurvenabschnitte). In Abb. 3 sind die Konzentrationsprofile mit dem zugehörigen Temperaturprofil aufgetragen.

### 6. Diskussion, Zusammenfassung und Folgerungen

#### 6.1 Der Differentialreaktor

Vorteile:

- algebraischer Ausdruck für RG.
- pro Experiment eine RG.
- apparativ leicht realisierbar.

Nachteile:

- systematischer Fehler, sobald Umsätze nicht differentiell sind.
- Analysenprobleme.
- Messbereich deckt meist nur kleinen Konzentrationsbereich.

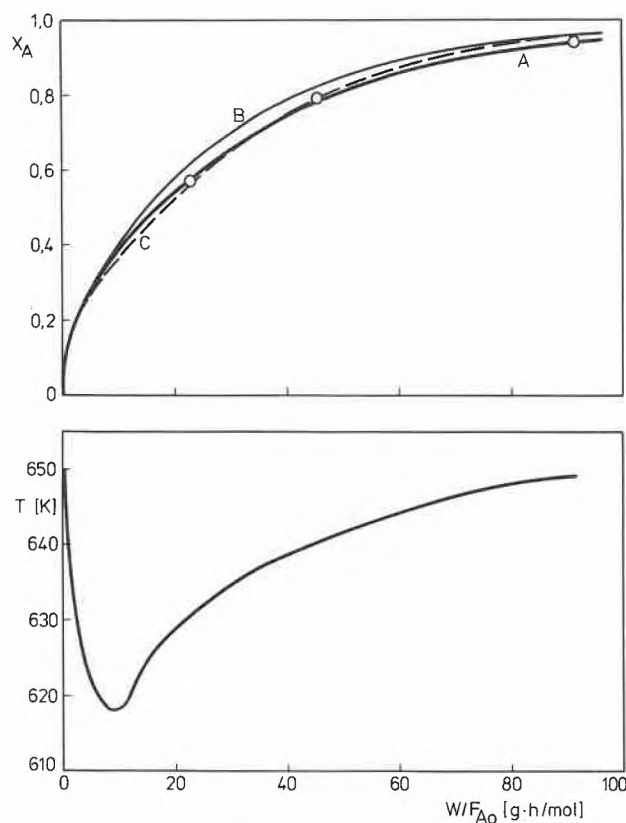


Abb. 3: Simulierte und gemessene Konzentrationsprofile im Integralreaktor mit zugehörigem Temperaturprofil. Simulationsparameter aus:

A = GLR; B = Differentialreaktor; C = Integralreaktor.

Der Differentialreaktor liefert Informationen über die verschiedenen Typen möglicher kinetischer Modelle. Der Zeitaufwand ist gering. Weniger geeignet ist er zur Modelldiskriminierung, wenn es sich um ähnliche Modelle handelt, sowie zur präzisen Parameterbestimmung über einen grösseren Konzentrationsbereich.

### 6.2 Der Integralreaktor

Vorteile:

- keine Analysenprobleme, da integrale Umsätze.
- grosser Konzentrationsbereich.

Nachteile:

- apparativ aufwendig.
- komplexe Auswertung.
- pro Experiment mehrere Konzentrations- und Temperaturmessungen erforderlich.
- oft Temperaturgradienten.

Die Auswertung verlangt ein sowohl in bezug auf Speicherbedarf als auch Rechenzeit äusserst aufwendiges Computerprogramm, das bezüglich der richtigen Wahl von Integrationsparametern und Anfangsschätzungen der zu bestimmenden kinetischen Parameter sehr empfindlich ist.

Der Integralreaktor eignet sich daher nicht zur raschen Selektionierung von verschiedenen Modellen,

sondern eher zur Verfeinerung eines gefundenen Modells, vor allem aber zur exakten Parameterbestimmung.

### 6.3 Der gradientlose Reaktor

Vorteile:

- algebraischer Ausdruck für RG.
- pro Experiment eine RG.
- integrale Umsätze.
- grosser Konzentrationsbereich.

Nachteile:

- apparativ aufwendig.
- eingeschränkter Messbereich, da nicht bei allen Betriebsbedingungen gradientfrei.

Der gradientlose Reaktor eignet sich ebenfalls eher zur Verfeinerung eines bestehenden Modells und zur genauen Parameterbestimmung. Da die Auswertung wie beim Differentialreaktor mit einem Regressionsprogramm problemlos ist, können die Experimente aber auch zum Aussieben verschiedenartiger Modelle verwendet werden, allerdings unter beträchtlich höherem apparativem und zeitlichem Aufwand als beim Differentialreaktor. Der Hauptvorteil des GLR dürfte darin liegen, dass man gleichzeitig dieselbe kinetische Information erhält, die Differential- und Integralreaktor getrennt liefern, und zwar in einer Form, die eine einfache Auswertung ermöglicht.

### Symbole

$D_p$	Mittlerer Korndurchmesser
$E_a$	Aktivierungsenergie
$F_{A0}$	Moldurchsatz der Komponente A am Reaktoreingang
$\Delta H_i$	Adsorptionswärme der Komponente i
$K_{i0}$	Adsorptionsfaktor der Komponente i
$K_y$	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante
$L$	Katalysatorbettlänge
$R$	Gaskonstante; Rezirkulationsrate
$Re$	Modifizierte Reynolds-Zahl
$T$	Absolute Temperatur
$\Delta T_{\text{exp}}$	Gemessener; Temperaturgradient im Katalysatorbett
$\Delta T_{\text{adiab}}$	Berechneter adiabatischer Temperaturgradient
$k_0$	Frequenzfaktor der RG-Konstanten
$\Delta p$	Druckabfall
$-r_A$	Reaktionsgeschwindigkeit
$v$	Mittlere Gasgeschwindigkeit
$w$	Katalysatorgewicht
$x_A$	Umsatz bezüglich Komponente A
$x_{Ae}$	Gleichgewichtsumsatz
$\Delta x$	Differenz zwischen realem und idealem Umsatz
$y_i$	Molanteil der Komponente i
$\rho$	Dichte des Fluids
$\epsilon$	Leervolumenanteil des Katalysatorbettes
$\mu$	Viskosität

### Literatur

- 1 Berty J.M., Hambrick J.O., Malone T.R. und Ullock D.S.: AIChE 64th Nat. Meeting, Preprint 42E (1969).
- 2 Zwicky J.J., Bühlmann T., Egli M. und Gut G.: Chimia 31 (1977) 22.

## Ein umfassendes Computerprogrammsystem zur Parameterschätzung und optimalen sequentiellen Versuchsplanung



Roland Klaus \*



David W. T. Rippin \*

Eidg. Technische Hochschule, Zürich

### Abstract

In determining the kinetics of chemical reactions, care is needed to ensure that the maximum amount of information is extracted from the available experimental data. Examples will be given of the use of a newly developed non-linear regression programme for algebraic and differential equation models. The programme can handle multi-response data under a variety of error assumptions and data from different experimental equipment can be processed simultaneously. The programme incorporates very efficient numerical algorithms, is designed for ease of use in data and model preparation and is robust against badly conditioned models or problems.

However, the best regression procedures cannot extract more information than is contained in the available experimental data. Further improvement in the knowledge of the system can only be achieved by carrying out more experiments. The conditions for these experiments can be chosen to maximise the expected increase in information. Depending upon what information is required from the model, different criteria can be defined for determining the best conditions for further experiments. The paper will also describe the capabilities of a programme system for sequential experimental design, currently in the final stages of development. A variety of design criteria are available, including improvement of model parameter accuracy, improvement of prediction accuracy, comprehensive coverage of the experimental region or combinations of these and other criteria.

### 1. Einführung

Die mathematische Modellbildung ist heute bei der experimentellen Bestimmung der Reaktionskinetik als Standard zu betrachten. Probleme im Zusammenhang mit der Verwendung von mathematischen Modellen sind vielfältig und im allgemeinen nur unter Einsatz

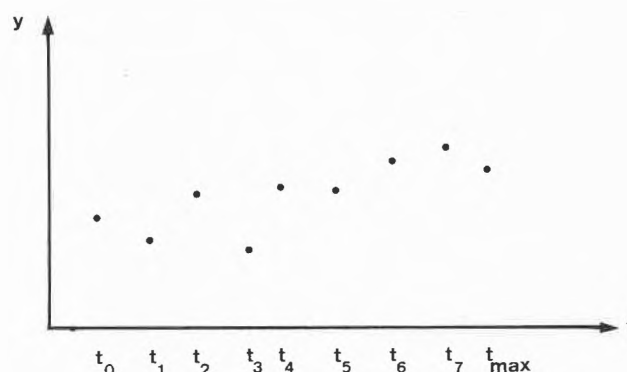
effizienter Algorithmen auf leistungsfähigen Computern zu lösen. Wichtigste Problemkomplexe sind:

1. Wahl eines geeigneten mathematischen Modells.
2. Anpassung des Modells an Messwerte (Regression).
3. Prüfen des angepassten Modells auf Adäquatheit (Güte der Anpassung, Eignung für Interpolation, bzw. Extrapolation, Optimierung, usw.).
4. Beurteilung der Zuverlässigkeit und Genauigkeit von Modellvoraussagen, bzw. von erhaltenen Parameterschätzungen.
5. Optimale Wahl von Versuchsbedingungen im Hinblick auf die Ziele der Modellbildung.

Das hier zu beschreibende Programmssystem hat das Ziel, für allgemeine (nichtlineare) algebraische oder gewöhnliche Differentialgleichungs-Modelle (auch mit mehreren messbaren Systemantworten) die Regression und die sequentielle optimale Versuchsplanung statistisch fundiert, effizient und benutzerfreundlich durchzuführen und möglichst viel Informationen für die Punkte 3 und 4 zu liefern. Es ist als allgemeines Vielzweckprogrammssystem speziell auf die Verwendung durch Nicht-Statistiker ausgelegt und verhältnismässig einfach zu benutzen.

Die wichtigsten grundlegenden Prinzipien und Probleme der statistisch fundierten Regression und optimalen Versuchsplanung werden am folgenden sehr einfachen Beispiel demonstriert:

Nehmen wir an, ein Experimentator habe die in *Abb. 1* dargestellte Zeitreihe gemessen:



*Abb. 1*

Er glaubt, ein lineares Modell  $y = \theta_1 + \theta_2 \cdot t$  könne die experimentelle Situation beschreiben. Die einfachste Methode zur Bestimmung von  $\theta_1$  und  $\theta_2$  wäre eine Gerade so durch die Punkte verlaufend zu zeichnen, dass diese um die Gerade streuen. Steigung und Achsenabschnitt werden jedoch je nach Gefühl des Zeichnenden anders aussehen.

\* R. Klaus, Dipl. Ing. chem. ETH und Prof. Dr. D. W. T. Rippin, Technisch-Chemisches Laboratorium, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich.

Bei diesem Verfahren kann also nichts über die Zuverlässigkeit der erhaltenen Parameter und des Modells ausgesagt werden. Eine statistisch fundierte Schätzmethode wäre z. B. ein Regressionsverfahren, das die Quadratsumme der Abweichungen zwischen Gerade und Messpunkten minimiert (in allgemeinen Situationen eine nichtlineare Regression mit iterativer Suche nach besten  $\theta$ -Werten). Diese Methode basiert auf der Annahme, dass das Modell korrekt ist und die Abweichungen normalverteilte Messfehler konstanter Varianz mit Mittelwert 0 sind. Bei Wiederholung der Messreihe würde aufgrund dieser zufälligen Messfehler eine minimale Quadratsumme bei etwas anderen Parameterwerten gefunden. Ausserdem kann bei gleichzeitiger Verkleinerung von  $\theta_1$  und Vergrösserung von  $\theta_2$  die Änderung der Quadratsumme teilweise kompensiert werden. Die Parameter  $\theta_1$  und  $\theta_2$  können also aufgrund von Messungen nicht exakt bestimmt werden. Die erhaltenen Werte sind nur aufgrund der gemessenen Daten die wahrscheinlichsten. Standardprogramme geben deshalb *Vertrauensgrenzen und -bereiche* für Parameterwerte, bzw. Kombinationen für 95% Wahrscheinlichkeit an, die in diesem Falle wie in *Abb. 2* dargestellt aussehen können.

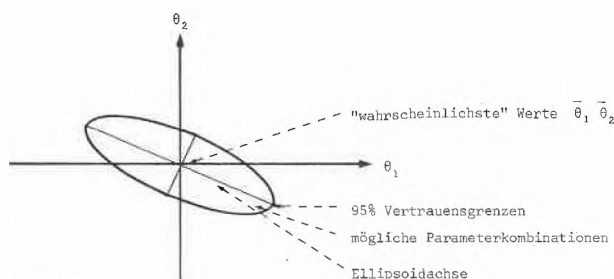


Abb. 2

Will man z. B. die Genauigkeit der Schätzungen erhöhen und die *Korrelation* zwischen  $\theta_1$  und  $\theta_2$  (Kompensationseffekt bezüglich Quadratsumme) erniedrigen (z. B. wenn die Parameter einzeln anderweitig gebraucht werden), so sind zusätzliche Versuche so zu planen, dass das Ellipsoid maximal verkleinert und möglichst stark kreisähnlich wird. Ein Versuchsplanungs-Kriterium basiert deshalb in diesem Fall auf dem Vertrauensbereich der Parameter.

Es kann gezeigt werden, dass in diesem Beispiel optimale weitere Versuchspunkte nur an den Extrema  $t_0$  und  $t_{max}$  liegen. Dies bedeutet, dass in der Mitte keine Punkte mehr gemessen werden, und deshalb auf eine eventuelle Inadäquatheit des Modells nicht mehr getestet wird. Hat man Zweifel am Modell, so muss man ein Kriterium verwenden, das auch im Inneren des  $t$ -Bereiches Messpunkte vorschlägt. Dies geht jedoch auf Kosten der Effizienz bezüglich Reduktion des Vertrauensbereiches.

Wichtig ist auch die richtige Wahl des experimentellen Bereiches. Es könnte z. B. die in *Abb. 3* dargestellte Situation auftreten.

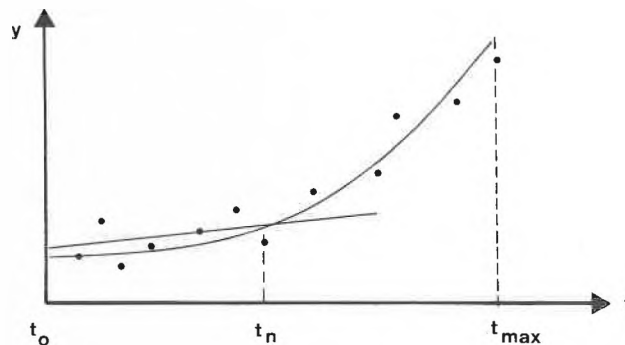


Abb. 3

Wird z. B. nur bis  $t_n$  gemessen, so kann unter Umständen nicht entdeckt werden, dass das lineare Modell  $y = \theta_1 + \theta_2 \cdot t$  ungeeignet ist (Extrapolation!). Wird hingegen das quadratische Modell  $y = \theta_1 + \theta_2 \cdot t + \theta_3 \cdot t^2$  nur bis  $t_n$  angepasst, so lassen sich die Parameter (v. a.  $\theta_3$ ) nur ungenau und mit grosser Korrelation mit anderen Parametern bestimmen, da der Effekt von  $\theta_3$  vorwiegend nach  $t_n$  spürbar wird.

Zusätzliche optimale Versuche zur Reduktion des Volumens des Vertrauensellipsoides würden in diesem Beispiel an drei Punkten (bei  $t_0$  und  $t_{max}$  sowie an einem Punkt dazwischen) durchzuführen sein.

Werden mit ungenauen Parametern (oder Kombinationen davon) Modellwerte prognostiziert, so sind natürlich auch diese mit einer vom Vertrauensbereich der Parameter abhängigen Unsicherheit behaftet.

In realen Reaktionskinetik-Situationen hat man im allgemeinen natürlich viel komplexere nichtlineare Modelle mit mehreren messbaren Antworten (z. B. diverse Konzentrationen, Temperatur) und mehreren unabhängigen Variablen (z. B. Anfangskonzentrationen, Messzeitpunkte, Druck). Das Programmsystem ist natürlich für solche Situationen entworfen.

## 2. Das Programmsystem zur Parameterschätzung

Das neuentwickelte Parameterschätzsystem RKPES ist in [1] und [2] genauer beschrieben und wird in der im Frühjahr 1980 zu erwartenden Dissertation (R. Klaus, ETH Zürich) ausführlich behandelt werden. Hier werden nur kurz seine wesentlichsten Möglichkeiten erläutert. Das Programm bietet entscheidende Verbesserungen und Erweiterungen der Möglichkeiten im Vergleich zu anderen Programmen (wie z. B. dem *Bard* Programm [3]), ist sehr robust und zuverlässig und verhältnismässig einfach zu handhaben.

### 2.1 Möglichkeiten des Programmpaketes

#### 2.1.1 Anzupassende Modelltypen

Es ist möglich, allgemeine algebraische oder gewöhnliche Differentialgleichungsmodelle (auch steife Differentialgleichungen) der Form

$$\vec{y} = \vec{f}(\vec{x}, t, \vec{\theta}), \text{ bzw. } \dot{\vec{y}} = \frac{d\vec{y}}{dt} = \vec{h}(t, \vec{x}, \vec{y}, \vec{\theta})$$

anzupassen.

$\vec{y}$  = Vektor abhängiger Variablen

$\vec{x}$  = Vektor unabhängiger Variablen

$t$  = Zeit

$\vec{\theta}$  = Vektor zu schätzender Parameter)

Es besteht auch die Möglichkeit, mehrere Modelle zu einer gemeinsamen Parameterschätzung zu kombinieren (z.B. Integral-Reaktormodell mit Differential-Reaktormodell).

### 2.1.2 Annahmen über experimentelle Fehler

- Es wird a priori angenommen, dass das Modell das experimentelle System angemessen beschreibt (keine systematischen Fehler).
- Alle Abweichungsvektoren zwischen Messungen und Modell ( $\vec{\epsilon} = \vec{y} - \vec{y}_m$ ) werden als Messfehler interpretiert, die für einen gemessenen Antwortvektor  $\vec{y}_m$  zu einer bestimmten Zeit unabhängig oder mehrvariabel normalverteilt sind und den Mittelwert 0 haben.
- Messvektoren, die zu verschiedenen Zeiten gemessen werden, sind nicht miteinander korreliert.
- Die Fehlerverteilung eines Abweichungsvektors  $\vec{\epsilon}$  eines Messpunktes kann als mehrvariabel normalverteilt bekannt, mehrvariabel normalverteilt unbekannt mit oder ohne Korrelation zwischen seinen Elementen spezifiziert werden. Für Einfachantwortmodelle ist auch die simple Quadratsummen-Minimierung verfügbar.

### 2.1.3 Messmuster-Optionen

Es besteht die Möglichkeit, verschiedenen Gruppen von Abweichungsvektoren  $\vec{\epsilon}$  oder Subvektoren davon unterschiedliche mehrvariable Normalverteilungen zuzuordnen. Dabei wird es möglich, vielfältige Situationen statistisch korrekt zu behandeln, die mit anderen Standardprogrammen nicht zu behandeln sind. Die interessantesten Situationen sind im folgenden erwähnt.

- Alles Systemantworten  $\vec{y}$  werden an jedem Messpunkt immer gleichzeitig gemessen und die Messfehler haben dieselbe Verteilung für alle Messpunkte.
- Verschiedene Gruppen von Systemantworten  $\vec{y}$  wurden mit verschiedenen Apparaturen oder verschiedenen Genauigkeiten bestimmt.
- Wie Fall b), es wurden jedoch je nach Gruppe nicht immer alle Elemente von  $\vec{y}$  gemessen.
- In einer Serie von Messungen auf derselben Apparatur wurden an verschiedenen Messpunkten nicht immer alle und die gleichen Elemente eines Vektors  $\vec{y}$  gemessen (z.B. wenn die Temperatur häufiger als Konzentrationen gemessen wird).

Mit Hilfe dieser Optionen ist es möglich, das Maximum an Informationen aus einer statistisch korrekten Para-

meterschätzung (nach Wahl geeigneter Fehlerverteilungs-Annahmen über die Messfehler) herauszuholen, und Daten aus verschiedenen Quellen (verschiedene Apparaturen oder Autoren) miteinander für eine gemeinsame Parameterschätzung zu verwenden.

### 3. Das sequentielle Programmsystem zur Versuchsplanung

Dieses Programmsystem ist voll kompatibel mit dem Regressionsprogramm-System und kann auch Daten direkt von dort übernehmen. Optimale Versuchsentwürfe sind für alle dort möglichen Situationen und Optionen denkbar. Eine ausführliche Diskussion wird in der Dissertation (R. Klaus, ETH-Z) erfolgen.

Im folgenden werden nur ganz kurz die wesentlichsten prinzipiellen Möglichkeiten erläutert:

- Die optimale sequentielle Versuchsplanung basiert auf folgenden Voraussetzungen:

- Eine Anzahl Messwerte ist schon verfügbar.
- Die Regression bisher vorhandener Daten mit einem versuchsweise vorgeschlagenen Modell ist durchgeführt worden.

Weitere Versuche können jetzt für Zwecke entworfen werden wie Prüfung des Modells auf Adäquatheit und Güte der Anpassung, bessere Parameterschätzungen für weitere Verwendung, möglichst genaue Systemantwortprognosen (z. B. für Interpolation, Extrapolation oder Optimierung).

- Zur Verbesserung von Parameterschätzungen stehen verschiedene Optimalitätskriterien bezüglich des Vertrauensellipsoids der Parameterschätzungen zur Verfügung:

- Voraussichtlich maximal mögliche Verkleinerung des Volumens des Ellipsoids.
- Längste Halbachse des Ellipsoids maximal zusammenziehen (Verkleinerung der Korrelation der Parameter).
- Das (skalierte) Vertrauensellipsoid der Parameterschätzungen soweit möglich kugelförmig und klein machen (möglichst exakte Parameter mit möglichst wenig Korrelation).

Je nach Weiterverwendung des Modells oder der Parameter ist das eine oder andere Kriterium vorzuziehen.

- Ähnliche Kriterien können auch zur Verbesserung der Vorhersage-Genauigkeit einer skalaren Grösse (z.B. Leistung oder Gewinn einer Anlage) oder der Genauigkeit eines mit den gefundenen Parametern berechneten Modellantwortvektors (z.B. Produktkonzentrationen bei Betriebsbedingungen) gewählt werden.

- Bei Ungewissheit über die Adäquatheit eines vorgeschlagenen Modells kann ein Kompromisskriterium zwischen obigen Fällen und der Durchführung von Versuchen über den ganzen Bereich unabhängiger Variablen oder vermehrter Berücksichtigung

von Bereichen, wo Modellabweichungen erkennbar scheinen, gewählt werden.

- Es sind auch optimale Diskriminierungsversuche für ein ursprüngliches Modell gegenüber einem mit zusätzlichen Parametern erweiterten möglich.
- Für Differentialgleichungs-Modelle kann ein Run (Zeitreihe von Messungen) mit fixen oder variablen Messzeitpunkten und optimaler Stoppzeit geplant werden.
- Es können diskrete mögliche Versuchspunkte auf deren voraussichtlichen Informationsgehalt untersucht werden, oder das kontinuierliche Optimum bezüglich unabhängigen Versuchsvariablen kann gesucht werden.
- Die Kriterien können auch nur bezüglich eines Subvektors von Parametern definiert werden.

### Zusammenfassung

Bei der Bestimmung der Reaktionskinetik chemischer Systeme ist es wichtig darauf zu achten, dass das Maximum an Information aus allen verfügbaren Daten gewonnen wird. Anhand von einfachen Beispielen wird gezeigt, wie dies durch die Verwendung eines neu entwickelten nichtlinearen Regressionsprogrammes für algebraische und gewöhnliche Differentialgleichungs-Modelle möglich wird. Das Programm kann Mehrfachantwortmodelldaten unter verschiedensten Fehlerannahmen behandeln. Ausserdem ist es möglich, Daten aus verschiedenen experimentellen Systemen (z. B. Integral- und Differentialreaktor) simultan zu verarbeiten. Das Programm beinhaltet sehr leistungsfähige numerische Algorithmen, ist im Hinblick auf Datenfile- und Modellformu-

lierung sehr einfach und benutzerfreundlich geschrieben und robust gegenüber schlecht konditionierten Modellen oder Problemen.

Das beste Regressionsprogramm kann jedoch nicht mehr Information aus den verfügbaren Daten herausholen, als darin enthalten ist. Mehr Wissen über ein System kann nur durch zusätzliche Experimente gewonnen werden. Die Bedingungen für diese Experimente sollten so gewählt werden, dass sie die zu erwartende Zunahme an Information maximieren. In Abhängigkeit der Art der gewünschten Information können verschiedene Kriterien zur Bestimmung der besten Bedingungen für weitere Experimente formuliert werden. Der Vortrag wird auch die Möglichkeiten eines Programmsystems für die sequentielle Versuchsplanung, das sich gegenwärtig in den letzten Entwicklungsstufen befindet, beschreiben. Es steht eine ganze Anzahl Versuchsplanungs-Kriterien zur Auswahl. Darunter sind solche zur Verbesserung der Parametergenauigkeit, solche zur Verbesserung von Vorhersagegenauigkeiten von Modellen, solche die den experimentellen Bereich möglichst umfassend abzudecken versuchen oder Kombinationen von diesen mit anderen Kriterien.

### Literaturverzeichnis

- 1 Klaus, R. and Rippin, D. W. T.: A New Flexible and Easy-to-Use General Purpose Regression Program for Handling a Variety of Single- and Multi-Response Situations. Paper presented at C. A. C. E. '79, 12th European Symposium of the E. F. C. E., Montreux, April 1979 (to be published in Computers and Chemical Engineering).
- 2 Klaus, R.: Betriebsanleitung zu RKPES. Internal Report (SEG/R/78/68) Systems Engineering Group, T. C. L., ETH-Zentrum (1977).
- 3 Bard, Y.: Nonlinear Parameter Estimation and Programming. IBM New York, Scientific Center, 590 Madison Avenue (1967).

## Historisches/Essay

### Nobelpreisträger der Schweiz \*

A. Déès de Sterio \*\*



Carl Friedrich Georg Spitteler

Die Weltgeschichte wird bedauerlicherweise nach Kriegen und Schlachten, Erfolgen und Niederlagen, gelegentlich nach einem Friedensschluss, auf alle Fälle nach blutigen Ereignissen geordnet. Selbst Christi Geburt, mit der unsere Zeitrechnung einsetzt, ist mit Säuglingsblut besudelt, das Datum der mit Amerikas Entdeckung beginnenden Neuzeit mit roten Ziffern der Hekatomben von Indios festgeschrieben. Der friedliche Chronist kann mit gewisser Genugtuung feststellen, dass das Geburtsjahr 1845 des Nobelpreisträgers der Literatur von 1919, Carl Friedrich Georg Spitteler (am 24. April), in einer kurzen Atempause des blutrünstigen Weltgeschehens lag, und es hatte, ob Zufall oder Vorsehung, noch weitere Sendboten für das 20. Jahrhundert parat: am 27. März *Wilhelm Conrad Röntgen* (NP 1901, Physik), am 18. Juni *Charles Laveran* (NP 1907, Medizin) und am 16. Mai *Ilja Metschnikow* (NP 1908, Medizin). *Friedrich Wilhelm Nietzsche* hatte ein halbes Jahr zuvor das Licht der Welt erblickt. Spitteler, in Liestal als Sohn eines Regierungsstatthalters geboren, wuchs in einem gepflegten, musischen Milieu des gehobenen Bürgerstandes auf. Zuerst studierte er Kunstgeschichte in Basel bei *Jacob Burckhardt*. Der bedeutende Historiker, Lehrer, ja Philosoph und Deuter unserer Zeit, übte auf den jungen Studenten entscheidenden Einfluss aus. Die – leider – nur noch wenigen Kenner und Geniesser der Dichtkunst Spittelers werden dem Autor Recht geben; besonders dann, wenn sie auch den Schriften Burckhardts zugetan sind. Die Ausstrahlung dieses Gelehrten (25. 5. 1818 bis 8. 8. 1897), der zu den seltenen Phänomenen des abendländischen Kulturkreises gehört, ist auch nach mehr als hundert Jahren auf Wissenschaftler und Denker so lebendig wie zu seinen Lebzeiten. Kein Wunder also, dass aus den Basler Lehrjahren so starke dramatische Kräfte in die sensible Seele Spittelers hinüberflossen.

\* Fortsetzung der Reihe aus CHIMIA 33 (1979) 65 und 261; bzw. 34 (1980) 85 ff.

Dass diese Serie unter Einschluss aller Nobelpreisträger der Schweiz, also auch der nicht für wissenschaftliche Leistungen ausgezeichneten Laureaten, zu Ende geführt werde, war ein Wunsch unseres verstorbenen Redaktors Dr. *Max Lüthi*. Der Autor *A. Déès de Sterio*, hat sich in liebenswürdiger Weise dieser Verpflichtung angenommen, so dass wir die Reihe in diesem Jahrgang zum Abschluss bringen können.

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

In Heidelberg, Zürich und Basel studierte er anschliessend Theologie (mit Examen). Von 1871 bis 1879 war er Hauslehrer und Erzieher in Russland; dann nahm er, mit reichem Erfahrungsschatz heimgekehrt, eine Lehrerstelle an. Ab 1885 Redakteur, arbeitete er nach sieben Jahren schliesslich als freier Schriftsteller und wurde mit seiner Familie in Luzern sesshaft. Spitteler erhielt den Literatur-Nobelpreis für das «noch»-Kriegsjahr 1919 erst 1920; er überlebte die hohe Auszeichnung nur wenig und starb, fast 80jährig, am 20. Dezember 1924 in Zürich. Den Preis konnte er wegen seiner schlechten Gesundheit nicht mehr persönlich entgegennehmen. Er war ihm zuerkannt worden «in Würdigung besonders seines machtvollen Epos ‚Olympischer Frühling‘» – in Wirklichkeit für sein klassisches Gesamtwerk.

Das erste grosse Epos «Prometheus und Epimetheus» (1881, 2 Bände) enthält viele Ideen, welche später in Nietzsches «Zarathustra» zu finden und zweifellos auf Spitteler zurückzuführen sind. Er hat 40 Jahre später das Prosawerk in Gedichtform unter dem Titel «Prometheus der Dulder» umgearbeitet und dem «Olympischen Frühling» angeglichen. Dieses Werk, von 1900 bis 1905 entstanden und fünf Jahre später neu in zwei Bänden herausgegeben, parodiert Göttermythos und Götterolymp. Es weist Spitteler als Dichter mit ausserordentlichem Gedanken- und Phantasie\_reichtum aus, und er schuf sich mit ihm eine eigene Form des philosophisch-mythologischen Epos. Spittelers satirischer Zug veranlasste Gottfried Keller zu der spöttischen Bemerkung: «Halb Prophet, halb Tanzmeister». Diese Neigung Spittelers manifestiert sich auch in der Prosaerzählung «Imago» (1906), ein parodiertes Selbstgericht; es lieferte später den Titel für die psychoanalytische Zeitschrift «Imago».

In den Gedichtbänden «Schmetterlinge» (1889), «Balladen» (1896) und «Glockenkinder» (1906) überwiegt das Betrachtende und Epische die reine Lyrik. Auch das Sinnieren in Richtung Jeremias Gotthelf wird ihm von Biographen nachgesagt. Meisterstücke realistisch erfasster und psychologisch vertiefter Schilderung sind der Roman «Conrad der Leutnant» (1898) und die Kindergeschichte «Gerold und Hansli» (1907). Seine Kindheits-erinnerungen «Meine frühesten Erlebnisse» (1914) wurden ebenso beifällig aufgenommen wie «Literarische Gleichnisse» (1892) und «Lachende Wahrheiten» (1898). Unmut, ja Angriffe von deutscher Seite trug ihm seine streng neutrale Stellungnahme im 1. Weltkrieg ein, die er in der Schrift «Unser Schweizer Standpunkt» (1915) rechtfertigte. Den dem 75jährigen Dichter verliehenen Nobelpreis registrierte die literarische Welt mit Genugtuung; er war schon Jahre zuvor im Gespräch, wenn auch nicht unumstritten. In einer Kurzbiographie vermerkt *Hans Hartmann*: «Nobeljahrbuch und Akten des Komitees lassen deutlich die längeren Erwägungen durchblicken, die dem Entschluss zur Verleihung des Preises an Spitteler vorangingen. Die fast vierseitige Erörterung ist voller Zweifel und Rechtfertigungsversuche. Spittelers Experimentieren mit Satire und fragwürdigen Dingen aller Art schien aber doch dem Komitee aufgewogen zu werden durch ‚den künstlerisch harmonischen Ausdruck einer überlegenen und genialen Schöpferkraft von dem in seltenem Masse selbständigen und idealen Gehalt‘.»

Spittelers nach Stockholm gegebener Selbstdarstellung ist zu entnehmen, dass sein Hauptwerk lange unbeachtet blieb; bis der berühmte Dirigent Felix Weingartner «in einer besonderen Schrift, betitelt ‚Carl Spitteler, ein künstlerisches Erlebnis‘, den ‚Olympischen Frühling‘ (zugleich mit meinem ‚Prometheus‘) den Deutschen verkündete. Dann ging’s!».



Hermann Hesse

Wer dem Dichterfürsten der deutschsprachigen Literatur seine gesinnungsmässige und juristische Zugehörigkeit zur Eidgenossenschaft abspricht – und manche Biographen tun es – verfälscht bewusst das Vermächtnis von Hermann Hesse; er kompromittiert zudem einen der – wohl ohne Übertreibung – reichsten und voluminösesten Literaturkreise der Welt. Der künstlerisch und ästhetisch feinste Interpret der modernen deutschen Sprache kann, nach Abstammung und Lebenslauf, ja darf, nach seinem Werk, nicht in ein engstirniges, nationales Korsett gezwängt, sein Schweizertum nicht als nationalstaatlich bezeichnet werden.

Der Sohn eines aus Estland stammenden Arztes – auch zeitweilig Missionar in Indien – wurde am 2. Juli 1877 im württembergischen Calw geboren. Der Grossvater mütterlicherseits war ebenfalls Missionar und ein bekannter Indologe; eine Grossmutter war französische Schweizerin. 1880 kam der Dreijährige zu ihr nach Basel und blieb dort, aus familiären Gründen, sechs Jahre lang. Die weitere Jugend des hochbegabten Knaben war schwierig; die pietätische Erziehung dann im Elternhaus und ein fast unmenschliches Schulsystem führten zur Flucht aus dem theologischen Seminar im Kloster Maulbronn (dichterisch verarbeitet in «Unterm Rad», 1905). Beides, die Verbindung zur Schweiz und das als überempfindlich abgestempelte «Aussenseitertum», gehört zu den Komponenten, die Hesse stark beeinflussten und in seinen Werken tiefspurig nachwirkten. «Für sein durch Versenkung getragenes Werk, das sich immer kühner und eindringlicher entwickelte und Ideale des klassischen Humanismus ebenso wie eine hohe Kunst des Stils offenbart» wurde ihm 1946 der Nobelpreis verliehen. Da er krankheitshalber nicht nach Stockholm reisen konnte, gab er für den Jahresband der Nobelstiftung eine Selbstdarstellung, die dieser Betrachtung zugrunde liegt.

Schon der Zwölfjährige wollte Dichter werden. Die Frühversuche sind unbekannt; sie fielen der Selbstkritik zum Opfer. Da «Dichter» für seine Familie absolut kein «Beruf» war, wurde Hesse mit 19 Jahren Buchhändler und Antiquar, zuerst in Tübingen, dann in Basel. Die ersten bereits von seiner Lebensphilosophie angehauchten Werke fanden in der Geistesströmung jener Zeit keine Beachtung. Erst 1904 gelang dem 27jährigen der Durchbruch mit dem in der Schweiz spielenden Roman «Peter Camenzind». Die damalige Wohlstandsgesellschaft mit den für sie typisch neurotisch-psychologischen Nebenerscheinungen bejahte nun nahezu gierig das Leitmotiv des Romans, der Mensch könne den inneren Zwiespalt seines Seins nur durch eine neue Einfach-

heit überwinden. Hesse richtete sein Leben danach ein. Er hatte eine Baslerin geheiratet und lebte immer auf dem Lande. Bis 1912 in Gaienhofen am Bodensee, wo 1910 «Gertrud» entstand, danach in der Nähe von Bern, bis er endgültig nach Montagnola zog, wo er am 8. August 1962 verstarb und auch begraben liegt. Hesse war 1923 Schweizer Bürger geworden.

Bis 1914 unternahm er manche Reise, auch nach Indien; sie blieb nicht ohne Wirkung auf seine ästhetische Philosophie («Sidharta», 1922). Seine nahezu fanatische Friedensliebe brachte ihn im 1. Weltkrieg noch mehr in Konflikt mit dem deutschen Nationalismus und trug ihm eine Lawine von Schmähungen ein. Hesse war ein Gegner jeden Krieges, jeder Gewalt und jeder Unterdrückung. Diese Einstellung war das Band einer tiefen Freundschaft zwischen ihm und *Romain Rolland* bis zu dessen Tode.

In Deutschland wurde Hermann Hesse nicht verlegt, und nicht nur, weil ihn das «Tausendjährige Reich» ignorierte. Dennoch gelangten seine Bücher zu Verehrern in seinem Geburtsland – auf Schmuggelwegen. Seine Dichtkunst erreichte mit dem nach elfjähriger Arbeit entstandenen «Glasperlenspiel» eine einsame Höhe, nachdem «Steppenwolf» (1927) und «Narziss und Goldmund» (1930) für hohe Auflagen gesorgt hatten. 1946, im Jahr der Preisvergabe, erschien «Das Glasperlenspiel» nach der 1943 bei Wasmuth in Zürich veröffentlichten Originalausgabe endlich bei Suhrkamp in Berlin.

Der nach dem 2. Weltkrieg gern für Deutschland reklamierte Dichter bezeichnete *Platon*, *Spinoza*, *Schopenhauer*, *Nietzsche* und *Burckhardt* als geistige Väter; er gab zu, stark von indischen, später chinesischen Werken beeinflusst worden zu sein. Diese Dichtung, in höherer Sphäre auf Frieden und Schönheit ausgerichtet, erwies sich als frühzeitiger Wegbereiter zu seiner kritisch-apolitischen Einstellung, auch nach der Niederlage Deutschlands. Als der Biograph 1952 Hermann Hesse – mit dessen Einverständnis – besuchte und auf die vor dem Grundstück in Montagnola aufgestellten Gebotsschilder, ihn weder zu stören, noch das Grundstück zu betreten, ansprach, beklagte sich der Hochbetagte, dass Scharen von Journalisten kämen, um Erklärungen über das besiegte Deutschland zu erheischen. Aus der Erinnerung – nach bald 30 Jahren – sagte Hesse sinngemäss, nicht wörtlich: «Die Verbotstafeln sind eine symbolische Wehrmauer, Ausdruck meines Wunsches, ungestört zu bleiben in meiner Burg, in die ich mich freiwillig zurückgezogen habe. Ich finde es höchst geschmacklos, nach dem vorauszusehenden Niedergang Deutschlands von mir eine Verdauung dieser Katastrophe oder die Rechtfertigung eines Volkes zu erwarten, mit welcher Begründung auch immer.»

In der Stockholmer Laudatio würdigte Prof. *Österling* unter Hervorhebung der Werke «Steppenwolf» und «Glasperlenspiel» die Wirkung Hesses auf die zeitgenössische Weltliteratur und seine Stellung darin. «Er ist ein Dichterdichter und Bekenner mit dem Reichtum des süddeutschen Gemüts, das er in einer sehr individuellen Mischung von Freiheit und Frömmigkeit ausdrückt.» Und er schloss seine Rede mit einem Zitat des Laureaten: «Mit der Wirklichkeit darf man sich unter keinen Umständen begnügen, sie weder anbeten noch verehren; denn diese lumpige, immer enttäuschende, öde Wirklichkeit ist auf keine andere Weise zu ändern, als dass wir sie verneinen, indem wir zeigen, dass wir stärker sind als sie.»

**CHIMIA/Chemie-Report** und die weiteren BAG-Publikationen  
finden Sie an der **Pro Aqua – Pro Vita 80** in Basel, vom  
17.–21. Juni an unserem **Stand Nr. 27.401**

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Moderne synthetische Methoden

#### Internationales Seminar

18. und 19. September 1980 in Interlaken (Schweiz). Beginn: 9.00 Uhr in der Aula des Sekundarschulhauses Interlaken, Alpenstrasse 5.

#### Vorträge:

*L. Ebersson*, University of Lund: Electro-Organic Synthesis (I, II, III)

*D. Seebach*, ETH Zürich: Chirale Bausteine in der enantiomeren Synthese – ausgehend von Weinsäure (I, II)

*A. Vasella*, Université de Fribourg: Chirale Bausteine in der enantiomeren Synthese – ausgehend von Zuckern (I, II)

*A. Fischli*: F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel und Université de Neuchâtel: Enantiomere Synthese mit Hilfe enzymatischer Transformationen (I, II, III)

*Veranstalter*: Schweizerischer Chemiker Verband.

*Organisation*: Wissenschaftliches Komitee unter dem Vorsitz von Prof. Dr. R. Scheffold, Universität Bern.

Auskünfte, Programm und Anmeldeformulare durch: Symposiensekretariat, Institut für organische Chemie, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Tel. 031/654311).

Der Teilnehmerbeitrag für Mitglieder des Schweizerischen Chemiker Verbandes beträgt SFr. 150.–, für Nichtmitglieder SFr. 200.–. Die Teilnehmer erhalten eine Zusammenfassung der vier Vorträge mit weiteren Informationen als Buch (englisch). Den Mitgliedern des Verbandes ist das Programm bereits per Post zugestellt worden.

Chemisches Apparatewesen (DECHEMA) zuerkannt. August Guyer wirkte in zahlreichen wissenschaftlichen Gremien mit. Es seien erwähnt seine Tätigkeit als Mitbegründer und Wissenschaftlicher Beirat in der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, die Mitarbeit im Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie sowie der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, die er in den Jahren 1957 und 1958 präsidierte. Überall wurden seine Kontaktfreudigkeit, sein Verhandlungsgeschick, sein konzilianter Wesen und sein fachliches Urteil sehr geschätzt.

In seinen Vorlesungen verstand es Professor Guyer, die allgemeinen Grundlagen mit den technischen Anwendungen in anregender Weise zu verbinden und den Studenten klar darzulegen. Als Lehrer vermittelte er über 300 Doktoranden ein profundes Fachwissen und ebnete ihnen damit den Weg für ein späteres erfolgreiches Berufsleben. Seine vielen Freunde, Kollegen, Mitarbeiter und ehemaligen Doktoranden werden sein Andenken stets in Ehren halten.

G. Gut

### Le Professeur Plato Portmann fête ses 60 ans



Le 3 juin 1980 Monsieur le Professeur *Plato Portmann* fêtera son entrée dans la septième décennie.

Né à Sarnen, notre jubilaire y passa sa jeunesse terminant ses études secondaires par l'obtention de la maturité classique au collège de cette ville. Une année durant, il étudia l'électrotechnique à l'Ecole Polytechnique Fédérale, pour décider en 1941 de se vouer à la chimie à l'Université de Fribourg. En 1947, il couronna ses études par le doctorat chez le Professeur E. Giovannini. Le jeune et fougueux chercheur fut ensuite, pour 2 ans, collaborateur du Professeur P. Karrer à l'Université de Zurich. De retour à Fribourg, il fut nommé premier assistant à l'Institut de Chimie Physiologique auprès du Professeur W. Schuler. C'est à cette époque qu'il poursuit ses études de médecine à Fribourg et à Berne, ayant déjà fait son premier propédeutique durant son doctorat. En 1955, il passa brillamment l'examen d'état à Berne. Le Conseil d'Etat du canton de Fribourg et la Faculté des Sciences firent appel, en 1958, à Plato Portmann pour diriger l'Institut de Chimie Physiologique de l'Université de Fribourg. Six ans plus tard, ce scientifique doté de connaissances peu communes en chimie, en biologie, en médecine, fut nommé Professeur ordinaire. Avec une énergie, une endurance et une capacité de travaux extraordinaires il élabora, presque de toutes pièces, son remarquable institut.

Le Professeur Portmann ne fait pas qu'initier ses élèves aux secrets de la biochimie, il sait aussi les enthousiasmer et leur inculquer un style expérimental fait de réflexion et de précision. Ses travaux de recherche portent sur les enzymes, en particulier

## Chronik

### Gestorben

#### Professor August Guyer zum Gedenken

Am 26. April 1980 verstarb in Zürich nach kurzem Leiden Professor Dr. *August Guyer* im Alter von 83 Jahren. Er war von 1931 bis 1967 Professor für Anorganisch-chemische Technologie und Leiter des gleichnamigen Institutes an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. Professor Guyer hat sich sehr grosse Verdienste um den Ausbau von Lehre und Forschung auf dem Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens erworben. Seine wissenschaftliche Tätigkeit sowie seine berufliche Laufbahn wurden anlässlich seines 70. und 80. Geburtstages in Glückwunschsadressen gewürdigt und in CHIMIA 21 (1967), 273, sowie in CHIMIA 31 (1977), 268, veröffentlicht. Nachfolgend seien deshalb nur die wichtigsten Daten und Fakten kurz aufgeführt.

Die Forschungsinteressen von Professor Guyer waren breit gefächert; insbesondere seine Arbeiten auf dem Gebiet der Hochdrucktechnik, der Kinetik und Katalyse, der Adsorption und Chemisorption sowie der Flotation organischer Verbindungen führten zu neuen Erkenntnissen für die Entwicklung verschiedener industrieller Verfahren. In Anerkennung seiner wissenschaftlichen Tätigkeit verlieh ihm die Universität Clermont-Ferrand 1954 den Ehrendoktor; 1956 erfolgte seine Ernennung zum Ehrenmitglied der Société Chimie et Industrie in Paris und 1976 wurde ihm die Medaille der Deutschen Gesellschaft für

sur la phosphatase alcaline, et sur l'isolement et l'étude des cellules éosinophiles.

A côté de ces activités universitaires, le Professeur Portmann est médecin-chef du laboratoire de l'Hôpital Cantonal de Fribourg. La mise en service, en 1972, du nouvel Hôpital Cantonal de Bertigny avec ses 500 lits, a donné à cette charge une ampleur bien différente de ce qu'elle était au début. On imagine ce qu'il a fallu de travail et d'habileté pour que ce laboratoire soit en mesure d'exécuter en 1979, 280.300 analyses!

En plus de ce laboratoire, le Professeur Portmann dirige également depuis 1967 le centre de transfusion sanguine de la Croix-Rouge suisse.

Le prix de la Société Suisse de Chimie et la médaille «Werner» récompensèrent, en 1958, ce chercheur infatigable et modeste. Durant les années 1967 à 1968 il fut doyen de la Faculté des Sciences Naturelles. De 1971 à 1975, il fut sénateur de l'Académie Suisse des Sciences médicales et membre de ses commissions d'expertises et de recherches.

Que le Professeur Portmann veuille bien agréer les vœux les plus cordiaux de ses collègues, de ses collaborateurs et de ses élèves; vœux de succès dans ses multiples activités auxquels se joint celui de passer en famille de belles heures de détente.

Albert Jöhl

## Veranstaltungen

### Inland

**Basler Chemische Gesellschaft.** 26. Juni 1980: Prof. Dr. M. F. Perutz (University Postgraduate Medical School, Cambridge), Die stereochemische Rolle des Eisens beim Sauerstofftransport durch das Hämoglobin. (Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19.)

**Berner Chemische Gesellschaft.** 2. Juli 1980: Prof. Dr. K. H. Lieser (Fachbereich Anorganische Chemie und Kernchemie, Technische Hochschule Darmstadt), Selektive Trennungen in der anorganischen Chemie; Beispiel Abtrennung von Uran aus Meerwasser. (Um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

**Chemische Gesellschaft Zürich.** 26. Juni 1980: Prof. Dr. H. Schildknecht (Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg), Leaf Movement Factors aus Mimosa pudica and Acacia karroo, die molekulare Basis schneller pflanzlicher Bewegungen – Ein chemisches Scheinproblem? – 2. Juli 1980: Prof. Dr. Ph. Coppens (University of New York Buffalo, Dept. of Chemistry, USA), Experimental Electron Density Distribution in Metal-Metal and Metal-Ligand Bonds: Interpretation of the Results and Assessments of Accuracy. (Jeweils um 17.15 Uhr im Raum 34 G 48 an der Universität Zürich-Irchel, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich.)

**Photographisches Kolloquium Zürich.** 3. Juli 1980: A. B. Balzan (Zofingen), Reprographische Vorlagen und neue Technologie im graphischen Gewerbe. – 10. Juli 1980: Dr. G. Weigelt (Nürnberg), Verleihung des John-Eggert Preises, Rede des Preisträgers. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C2, Clausiusstrasse 26.)

### Microdata 80 – Internationale Fachmesse für Mikro-Datenverarbeitung

14. bis 18. Oktober 1980 Lausanne – Palais de Beaulieu  
Es werden die Hersteller und Konstrukteure von Mikro-Datenverarbeitungs-Material, welches von Komponenten über Unter-Systeme, Peripher-Geräte, Programme und Bildungsinformatik bis zu kompletten Systemen reicht, anwesend sein.

Die Fabrikanten und Vertriebsfirmen werden von ihrem spezialisierten und qualifizierten Personal begleitet und daher in der Lage sein, sowohl die anspruchsvollsten Leute der Branche als

auch diejenigen, die sich eine erste Meinung bilden wollen, technisch zu beraten.

Case postale 80, CH-1000 Lausanne 22

### 8th International Microchemical Symposium

«Nature, Aim and Methods of Microchemistry»

August 25–30, 1980

Graz

presenting as major topics:

Microchemistry in Life Sciences

Microchemistry in Environmental Sciences

Microchemistry in Material Sciences

Microchemistry in Arts and Archeology

Instrumentation and Automation in Microchemistry

Secretariat: Interconvention

P. O. Box 35, A-1095 Vienna

### HPLC-Seminar

HPLC mit spezieller Berücksichtigung der Anwendung der elektrochemischen Detektion (*in english*).

Referent:

Dr. Peter Kissinger, Purdue University, West Lafayette, Indiana USA, und Bioanalytical Systems Inc.

Datum/Ort:

30. Juni 1980 in Bern (Nachmittag)

1. Juli 1980 in Basel (ganzer Tag)

2. Juli 1980 in Zürich (Nachmittag, eventuell).

Anmeldung:

P. Bucher, Analytik und Medizintechnik, Laupenring 150, 4054 Basel, Tel. 061 | 398282.

### 4. Europäisches Seminar über Qualitätskontrolle in der Pharma- und Kosmetikindustrie

25.–26. September 1980

Universität Genf

Dieses Seminar ist das vierte einer Reihe Seminare über Theorie und Praxis der Qualitätssicherung und integrierter Qualitätskontrolle in der Pharma- und Kosmetikindustrie. Es wird organisiert durch die Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung und die Sektion für Qualitätskontrolle in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie der EOQC.

Der Hauptteil des Seminars ist der sog. Validierung der Herstellungsverfahren gewidmet, d. h. dem Beschaffen und Bewerten der Daten, die benötigt werden, um die Verfahren so festzulegen und zu beschreiben, dass sie im Hinblick auf die zu erzielende Produktqualität steuerbar sind. (Die 'Food and Drug Administration' der USA betrachtet ein Herstellungsverfahren als validiert, wenn bewiesen ist, dass es den mit ihm zu erreichenden Zweck erfüllt.)

Das Programm umfasst folgende Teilthemen:

1. Allgemeine Erwägungen. Administration und Kontrolle
2. Ausrüstung und Hilfssysteme
3. Standardverfahren

Je eine internationale Arbeitsgruppe, zusammengesetzt aus Experten von Industrie, Behörden und Hochschulen wird zu jedem der drei Teilthemen einen Bericht erstellen, der den Seminarteilnehmern rechtzeitig vor der Veranstaltung zugestellt wird. Während des Seminars sollen diese Berichte in Gruppensitzungen eingehend diskutiert werden. Jeder Teilnehmer wird an je einer Gruppensitzung zu jedem Teilthema mitwirken können, deren Schlussfolgerungen am zweiten Tag im Plenum präsentiert werden.

Als Einführung für eine künftige Studie ist für den zweiten Tag ein Referat über die wirtschaftlichen Aspekte der Qualitätssicherung ('Quality Assurance Economics – Costs and Benefits') vorgesehen.

Das Seminar ist verbunden mit einer Ausstellung von Instrumenten und Techniken, die beim Validieren eingesetzt werden können.

Seminar Sekretariat, 4. EOQC Pharma-Kosmetik Seminar, Postfach 182, CH-4013 Basel/Schweiz, Telefon 061 43 7007

## Buchbesprechungen

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Ti-Titan-Organische Verbindungen. Teil 2: Einkernige Verbindungen 2. Redakteur: *Adolf Slawisch*. 1980. 17 Fig., 24 Tab., XII + 258 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 587,-.

Der zweite Gmelin-Band über titan-organische Verbindungen (Originalliteratur bis 1977 verarbeitet) beschäftigt sich mit Verbindungen der Einheit  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ . Ungefähr die Hälfte des vorliegenden Bandes behandelt eine einzige Substanz, nämlich das erstmals 1952 beschriebene  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ . Auf rund 120 Seiten wird in geradezu akribischer Weise die Information über diese Verbindung zusammengestellt. Die Liebe zum Detail äussert sich beispielsweise in praktisch laborfertigen Synthesevorschriften oder in Untertiteln wie «Bildung aus Produkten unklarer Zusammensetzung». Nach einer ebenso vollständigen Präsentation der physikalischen Eigenschaften folgt eine ausführliche Darstellung des chemischen Verhaltens. Spezielle Beachtung finden die Reaktionen von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  mit verschiedenen metallorganischen Verbindungen. Natürlich werden wegen ihrer Bedeutung als Katalysatoren für die Äthylenpolymerisation die entsprechenden Kombinationen mit Aluminium besonders berücksichtigt. Die Behandlung der einkernigen titanorganischen Verbindungen soll mit einem weiteren Band abgeschlossen werden.

*A. Ludi*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. B – Boron Compounds. Formula Index. 1979. IX + 397 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 745,-.

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Band 54: Borverbindungen. Teil 20: Bor-Wasserstoff-Verbindungen, Teil 3: Redakteure: *K. Niedenzu* und *K.-C. Buschbeck*. 1979. 113 ills., 162 Tab., XVIII + 305 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 689,-.

Mit dem Teil 20 findet das dem Element Bor und seinen Verbindungen gewidmete Gmelin-Ergänzungswerk seinen Abschluss. In diesem Schlussband werden die Borwasserstoffe mit fünf und mehr Boratomen pro Molekül besprochen. Der ganze Band ist übrigens in englischer Sprache verfasst. Umfangmässige Schwerpunkte bilden die Spezies  $\text{B}_5\text{H}_9$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ,  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  mit zahlreichen Derivaten. Wie in früheren Borwasserstoff-Bänden wird die zu den einzelnen Verbindungen gehörende Information in der Reihenfolge «Präparation – Physikalische Eigenschaften (NMR und MS-Daten als wesentliche Abschnitte) – Additionsverbindungen – Substitutionsderivate» zusammengestellt. Die Literatur wurde bis Ende 1976 vollständig berücksichtigt.

Der Zugang zur Information über einzelne Substanzen in dieser 20 bändigen Bor-Serie wird durch das gleichzeitig herausgekommene Formelregister erleichtert, bzw. erst ermöglicht.

*A. Ludi*

### Analytiker-Taschenbuch, Band 1

Von *H. Kienitz* et al. 1980. 81 Abb., zahlreiche Tab. VII + 439

Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis gebunden DM 78,-.

Im Vorwort dieses ersten Bandes einer neuen Reihe wird als Zielsetzung angegeben, dass ein Taschenbuch für den Gebrauch am Arbeitsplatz geschaffen werden sollte, das aktuelle und präzise Information über Prinzip und Anwendbarkeit von analytischen Verfahren bietet.

Beim Durchblättern des Buches stellt man fest, dass es sich um eine Sammlung von je 10 bis 20 Seiten umfassenden Übersichten handelt, die unter die Hauptabschnitte Grundlagen, Methoden und Anwendungen aufgeteilt sind.

Die Auswahl einzelner Themen scheint recht willkürlich zu sein und kann damit zum Teil nur einen kleinen Kreis von Spezialisten interessieren (Nachweis von Rauschgiften in Urin; Analyse von Plutonium etc.). Andererseits haben bekannte Autoren aus dem deutschen Sprachraum wie *R. Bock* (Aufschlussverfahren), *G. Gottschalk* (Statistik), *R. E. Kaiser* (Gaschromatographie), u. a., Beiträge verfasst die sich sehr wohl an einen weiteren Kreis von Analytikern wenden.

Zusammenfassend, das Buch vermittelt doch noch weitgehend den Eindruck des Vorläufigen und es bleibt abzuwarten, ob nach dem Erscheinen von 2–3 weiteren Bänden ein umfassendes Nachschlagewerk für den Praktiker entsteht. Dass ein entsprechendes Bedürfnis vorhanden wäre steht ausser Zweifel!

Am Schluss sei der Wunsch geäussert, dass neu erscheinende Bände dieser Serie, in Anbetracht des Preises, bezüglich Ausstattung und graphischer Gestaltung, sich vom ostdeutschen Standard wieder etwas abheben werden.

*H. Stauffer*

### Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics

Edited by *Harry S. Katz* and *John V. Milewski*. 1978. VIII + 652 pages. Van Nostrand Reinhold Company New York, Cincinnati, Atlanta, Dallas, San Francisco, London, Toronto, Melbourne. Price cloth: £ 36.45

Das Buch beginnt im Vorwort mit der Feststellung, dass die Kunststoff-Industrie in einem Paradies gelebt hätte und dazu noch in dem Glauben, dass diese Umstände ewige Dauer hätten. Das bittere Aufwachen hat auch seine positiven Seiten, nämlich insbesondere die sinnvolle Verwendung der eingesetzten Materialien und Rohstoffe, was zu einer Optimierung des Preis/Performance-Faktors führt. Sinngemäss werden als Einleitung in einigen statistischen Tabellen die Produktion der Harze, der Füllstoffe, ihre Preise und die vermutete Zunahme für die nächsten Jahre und Jahrzehnte gezeigt. Dabei wird demonstriert, dass ein auf die Applikation abgestellter Einsatz von Füllern und/oder Verstärkungsmitteln grosse Bedeutung hat.

In neun Kapiteln werden u. a. mineralische, metallische, brandverhütende sowie organische und anorganische Füllstoffe zusammengestellt, wobei eine gute Einteilung das Auffinden für bestimmte Applikationen erleichtert.

Die einzelnen Abschnitte sind sehr übersichtlich unterteilt und mit vielen Tabellen, Kurven und Bildmaterial bereichert; auch ist am Ende jedes Kapitels die Liste der zitierten Arbeiten angefügt, was eine weitere Vertiefung sehr erleichtert.

Bei den Füll- und Verstärkungsmaterialien werden kurz die Herstellung, die Eigenschaften, ihre Verfügbarkeit samt Preis und Einsatzbereichen sowie die erhaltenen neuen spezifischen Eigenschaften und die Verbrauchsaussichten angegeben.

Besonders die Tabellen der Einflüsse der Füllstoffe auf die verschiedenen Kunststoffe sind sehr ausführlich gehalten. Ein Kapitel (Sektion XII) ist den Verfahren, den Apparaturen und der Technologie gewidmet, wobei auch die wichtigsten Lieferfirmen insbesondere aus USA angegeben werden.

Zur Zeit dürfte dieses Handbuch eines der umfassendsten Werke über diese Gebiete sein. Das gesammelte umfangreiche Wissen wird helfen, die Kenntnisse in den modernen Verfahrens- und Verarbeitungstechniken der Kunststoffe und Composites zu erweitern und neue wertvolle Impulse zu vermitteln.

*H. Batzer*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Küvetten-Test für Chrom VI

Gerade in der Abwasseranalytik kommt es auf die einfachste Handhabung an. Nachdem sich der CSB/COD-Küvettentest im täglichen Einsatz in der Schweiz bestens bewährt, ist nun ein weiterer Küvettentest für die Überwachung von Chrom VI erhältlich.



Der Dr. Lange Küvettentest ist eine Kombination von Einweg-Messküvette und bereits gemischten, genau abgefüllten Reagenzien. Der neue Chrom-Test enthält ein gefriergetrocknetes Reagenziengemisch. Das Prinzip der Messung ist die Reaktion mit Diphenylcarbazid. Der so gebildete rotviolette Farbstoff wird im Digital-Photometer LP 1 W gemessen und die Konzentration direkt angezeigt.

Zur Durchführung der Messung wird nur noch die Wasserprobe zugegeben.

Durch die Gefrierdrying sind die Reagenzien lange haltbar. In der Einwegküvette können keine Verschleppungsfehler oder Fehler durch mangelhafte Reagenzien auftreten. Der Packungsinhalt ist optimal ausgelegt, so dass kein überschüssiges Reagenz entsteht.

Es sind neben dem CSB/COD-Küvetten-test auch noch Sätze für die Sulfat-, Phosphat-, Eisen- und Calciumbestimmung erhältlich. **Leserdienst 26**

### Thermox-Rauchgasanalysengerät WDG-III

Das Rauchgasanalysengerät WDG-III misst Sauerstoff in feuchten, verschmutzten und korrosiven Rauchgasen bis zu 1800 °C ohne Filtration, Kühlung oder Probenaufbereitung. Die Messung des überschüssigen Sauerstoffs im Rauchgas ist anerkanntermaßen die beste Methode zur Bestimmung von überschüssiger Luft und Optimierung von Verbrennungsprozessen.



Erwähnenswert ist die schnelle Ansprechzeit des Messwertes und zwar innerhalb 5 Sekunden. Dies ist um so wichtiger, dass bei gewissen Überwachungsprozessen Schwellwerte sofort erkannt und entsprechend gesteuert werden können. Das Rauchgasanalysengerät WDG-III ist sehr robust ausgelegt, stossunempfindlich und praktisch wartungsfrei. Das Gerät eignet sich besonders für kontinuierliche Messungen und zwar – vor Ort!

Anschlüsse für Alarm- und Regelsysteme, Anzeigen und Schreiber.

Einsatzgebiete:

Verbrennungsöfen aller Art;  
Kesselanlagen für Gas, Öl, Pulverkohle, Holz etc. ;  
Säureschlammöfen;  
Rotationsbrennöfen für Beton, Kalk, Phosphat;  
Inertgasgeneratoren und -Systeme;  
Keramikkbrennöfen, Aufheiz- und Hitzebehandlungsöfen;  
Glutofenherde, Glasschmelztanks, Koksöfen etc.

Interessenten verlangen detaillierte Unterlagen durch: **Leserdienst 27**

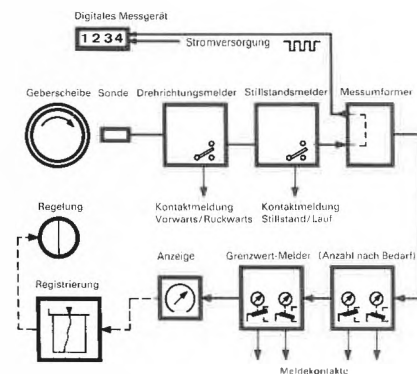
### Drehzahlen, Geschwindigkeiten und Frequenzen: Messen, Überwachen, Registrieren und Regeln

Mit dem neuen Baustein-System *Moviport* D 4200 lassen sich einfache Drehzahl-Messaufgaben, aber auch umfangreiche analog arbeitende Mess- und Überwachungsanlagen, preisgünstig realisieren.

Das System besteht aus den fünf verschiedenen Bausteinen:

- Drehrichtungsmelder
- Stillstand-Lauf-Meldung
- Messumformer (Frequenz-Strom)
- Schaltgerät mit zwei drehzahlgesteuerten Kontakten
- Digital anzeigendes Messgerät.

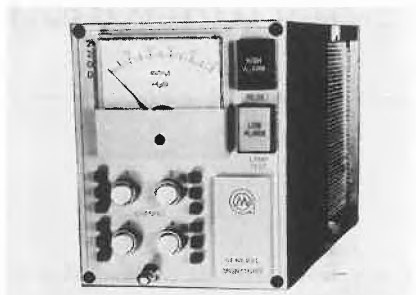
Diese Bausteine können einzeln eingesetzt oder aber in beliebiger Anzahl zu ganzen Mess- und Überwachungsanlagen zusammengebaut werden. Für die berührungslose Erfassung der zu kontrollierenden Drehzahl oder Geschwindigkeit werden meistens Messfühler nach dem Magnetfeld-Prinzip eingesetzt. Diese sind sehr robust und unempfindlich gegen Fremdfelder. Zur Impulserzeugung eignen sich beispielsweise Zahnräder aus Stahl (Modul 1 oder grösser) oder ähnlich profilierte Geberscheiben.



Der Arbeitsbereich der Sonden reicht von Stillstand bis zu Impulsfrequenzen von 20 kHz. **Leserdienst 28**

### Gaswarnsysteme zur kontinuierlichen Überwachung von Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses und giftiges Gas. Der MAK-Wert liegt bei 10 ppm. H<sub>2</sub>S kann u.a. auftreten in Raffinerien, Gas- und Ölförderanlagen, Kläranlagen, Schachtbau, Chemiebetrieben und in der Zellfasergewinnung. Zur Dauerüberwachung von H<sub>2</sub>S hat General Monitors einen Schwefelwasserstoff-spezifischen Sensor entwickelt. Die Selektivität beträgt im Vergleich zu Methan 1 : 3,3 · 10<sup>5</sup>. Diese hohe Trennschärfe und die schnelle Anzeige haben sich als sehr positive Faktoren herausgestellt. Das Überwachungssystem kann unter extremen Bedingungen eingesetzt

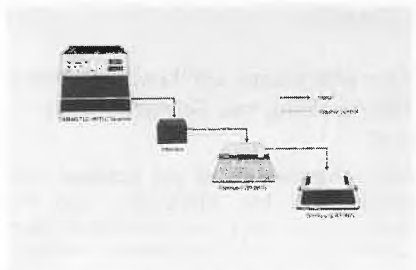


werden. Arktische Kälte, tropische Hitze, hohe Luftfeuchtigkeit beeinträchtigen die zuverlässige Funktion in keiner Weise. Zu jedem  $H_2S$ -Messfühler gehört eine eigene Steuereinheit mit eingebauter Analoganzeige. Je nach Einsatzgebiet wird der Messbereich von 0–20 ppm/0–50 ppm oder 0–100 ppm gewählt. Zwei Alarmstufen, eine Eigenüberwachung, einen Analogausgang 4–20 mA, potentialfreie Ausgangskontakte und optische Funktionsanzeigen gehören zur Grundausrüstung. Die Systeme sind in ein- oder mehrkanaliger Ausführung lieferbar. **Leserdienst 29**

### Vollautomatische, rechnergesteuerte Dünnschicht-Chromatogramm-Auswertung

Unbestreitbarer Vorteil der quantitativen Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie ist der hohe Probendurchsatz (bis zu 72 Proben auf einer HPDC-Platte). Grosse Probenzahlen stellen aber entsprechend hohe Anforderungen an die anschließende Datenverarbeitung und Ergebnisdarstellung.

Der seit einiger Zeit mit Erfolg eingesetzte Camag DC/HPDC Scanner hat deshalb bereits in der Grundausführung eine leistungsfähige, nach einem flexiblen Rastersystem arbeitende Auswerteautomatik serienmässig eingebaut. Damit lässt sich mittels einfacherer Peripheriegeräte (Analogschreiber und/oder Integrator) bereits ein ansprechender Bedienungskomfort erzielen, beispielsweise die automatische Messung eines ganzen Chromatogramms.



Diese Art der Automatisierung ist für die meisten Anwendungsfälle völlig ausreichend.

Für noch höhere Ansprüche kann der Camag DC/HPDC Scanner jetzt auch mit einem Rechner vollautomatisch betrieben werden.

Dazu wird ein Tischrechner der HP-Serie 9800 (z.B. ein HP 9825) verwendet, der

sämtliche Steuerfunktionen und die gesamte Datenverarbeitung übernimmt. Die mitgelieferte, speziell für die Bedürfnisse der DC-Auswertung entwickelte Software ermöglicht u. a.:

- Vollautomatisches Aufsuchen der Messbahn und Optimierung jeder einzelnen Trennzone;
- Auswertung wahlweise nach Peakhöhe oder Peakfläche;
- Berechnung linearer und gekrümmter Kalibrierungskurven;
- Berechnung des Probengehaltes mit internem oder externem Standard;
- Ausdruck eines kompletten Analysenprotokolls;
- Programmierung in Dialogform;
- Speicherung der Auswerteparameter bei Routineanalysen.

Die Rechnersteuerung ist damit von besonderem Interesse für die Routineanalytik, da sich bei bekannter Problemstellung die für die Auswertung notwendigen Handgriffe auf ein Minimum beschränken: Einlegen der Platte, Abrufen des gespeicherten Auswerteprogramms, sowie (nach Ablauf der Messzeit) Herausnehmen des fertigen Analysenprotokolls.

Zusätzlich bietet die Rechnersteuerung eine grosse Sicherheit in bezug auf Präzision und Richtigkeit der Analysen. Abweichungen im Auftragsabstand, sowie z.B. geringfügiges «Schrägläufen» der Chromatogrammbahnen, werden durch optimale Zentrierung der Substanzonen mit Hilfe der Peaksuchautomatik ausgeglichen.

Die Rechnersteuerung lässt sich bei Bedarf jederzeit nachträglich an ein bestehendes Gerät anschliessen. **Leserdienst 30**

### Das Minikapselfilter von Gelman – Goliath in Davidgrösse

Das neue Minikapselfilter von Gelman ist eine bemerkenswerte Alternative zur Verbesserung, Vereinfachung und Verbilligung der Filtrationstechnik im Labor. Dieser nur 15 cm lange und 5,8 cm dicke Zwerg unter den Membranfilterkapseln ist Filter und Filtergehäuse in einem. Er weist eine um rund 20% grössere Filterfläche auf, als ein konventionelles 293-mm-Plattenfiltergerät. Das schon fabrikmässig sterilisierte und auf Unversehrtheit geprüfte Minikapselfilter ist in zwei Ausführungen erhältlich: Mit einer  $0,2 \mu m$  Tuffryn® HT Membran bzw. mit einer  $0,45 \mu m$  Versapor® Membran. Dank der breit geprüften und dokumentierten Kompatibilität mit zahlreichen Reagentien und Lösungsmitteln, sowie einfachster und problemloser Montage über zwei normale Schlauchtüllen ist dieses Filtergeräten für zahlreiche Anwendungsgebiete in der Labortechnik hervorragend geeignet:

- Reagentien- und Lösungsmittelfiltration
- Druckluft- und Gasfiltration
- Steril- und Feinstfiltration
- Vakuum- und Druckfiltration



- Sterilbelüftung und -Entlüftung von Behältnissen und Tanks
- Coulter-Elektrolyt-Filtration etc.

Bei kleinstem Totvolumen von nur ca. 30 ml ergeben diese Minikapselfilter selbst mit geringsten Betriebsdrücken schon überraschend hohe Durchflussleistungen für Flüssigkeiten und Gase. Aber auch auf Sicherheit wurde bei diesen speziell für die Laborfiltration mittlerer Volumina entwickelten Filtereinheiten grosses Gewicht gelegt:

- Ausschaltung des Kreuzkontaminationsrisikos
- Exakte Beschriftung (Porenweite, Fliessrichtung etc.) jeder einzelnen Kapsel
- Unversehrtheitsgeprüft
- Druckfest bis  $3,5 \cdot 10^6$  Pa (3,5 bar)
- Doppelte Kunststoffmembran = zweifache Filtration = doppelte Sicherheit
- Kleinster Anteil an untoxischem Netzmittel
- Breit dokumentierte Kompatibilität
- Toxikologisch geprüft und als unbedenklich und sicher befunden.

Dieses neue Minikapselfilter stellt eine überlegene Alternative zu den konventionellen Edelstahl-Scheibenfilterhaltern, aber auch zu den übrigen, handelsüblichen Kleinfiltersgeräten dar. Es ist ein echtes Hochleistungsprodukt zur Vereinfachung, Verbesserung und Verbilligung der Labor-Filtrationstechnik. **Leserdienst 31**

### Gammazähler PW 4800

Der neue Gammazähler PW 4800 von Philips steht in drei Versionen zur Verfügung: für allgemeine Zwecke mit 31 Probenbehältern für je 10 Probefläschchen, für hohe Kapazitäten mit 31 Probenbehältern für je 20 Probefläschchen und eine RIA-Ausführung mit 40 Probenbehältern für je 12 Standard-RIA-Probefläschchen.

Jeder Probenbehälter kann eine Programmkarte tragen, die von einem optischen Lesegerät ausgewertet wird, sobald der Behälter in die Messposition gelangt. Auf der Karte ist eines von 15 verfügbaren Programmen angegeben. Im Hinblick auf den Bedienungskomfort haben die ersten sieben Programme voreingestellte Fenster, die den häufigsten Isotopen angepasst sind. Die übrigen acht Programme gestatten eine freie Wahl der Fenstereinstellungen. Weitere im Programm spezifizierte Parameter sind: Untergrund-Subtraktion, Normierungsfaktor, Impulszahl, Anzahl der Replikate, low count reject unterhalb voreinstellbarer Zählrate, Ausgabemodus, z. B. % bound, Scan (Darstellung des Energiespektrums innerhalb eines Fensters in Diagrammform) und Cycle (definiert die Häufigkeit, mit der die Messung für sämtliche Probenbehälter wiederholt werden soll). Ferner enthält die Karte die Behälternummer und den Terminatorkode für Impuls- und Zeitvorwahl.



Probenbehälter ohne Programmkarte werden behandelt wie der vorangegangene Behälter. Das programmierbare Probenbehältersystem ist ideal für multi-user- und multi-application-Einsatz; hierbei können dringende Proben vorgezogen werden, ohne Programmierung und Kennzeichnung zu stören. Ausgabe und Überwachung des Programms geschehen über eine einfach zu bedienende Tastatur.

Der automatische Gammazähler zeichnet sich durch hohe Messgenauigkeit und Präzision aus. Dies wird durch Verwendung eines erprobten Detektionssystems mit fortschrittlicher Elektronik für die Datenverarbeitung erreicht. Der Detektor hat ein durchgehendes Bohrloch (through-hole type), was eine geringere Volumenabhängigkeit mit sich bringt und im Vergleich zu anderen Detektoren (well type) eine schnellere Dekontamination gestattet. Er erlaubt ferner einen schnelleren Probentransport. Es sind sieben Positionen für die Probenhöhe wählbar, was eine Optimierung des Zählwirkungsgrades für verschiedene Proben volumina gestattet.

Zur Verfügung stehen zwei Detektoren. Der  $2 \times 2''$ -Detektor, ausschliesslich für den Betrieb mit niederenergetischen Isotopen, ist ideal für RIA-Applikationen und bietet wesentliche Kosteneinsparungen, da eine weniger starke Bleiabschirmung erforderlich ist. Für Applikationen mit hochenergetischen Isotopen gibt es den  $3 \times 3''$ -Detektor mit einer 200-kg-Bleiabschirmung von niedriger Aktivität. Das gewährleistet einen niedrigen Untergrund und damit eine höhere Messgenauigkeit bei gleicher Messzeit bzw. kürzere Messzeiten bei Proben geringer Aktivität.

Die Resultate werden in Form von Impulsen pro Minute, % gebunden oder % durchschnittlich gebunden, ausgegeben. Ein Kalkulator rechnet die Zählrate (cpm) in die Zerfallrate (dpm) um. Bei Doppelmarkierung liefert der Rechner automatisch eine Korrektur für Spillover zwischen Niedrig- und Hochenergiefenster. Eichkurven für Radioimmuno-Assay sowie für Einzel- und Doppelmarkierung werden auf Grund von Standardproben berechnet und graphisch dargestellt. Die Ergebnisse der Testproben werden direkt als Konzentrationswerte ausgegeben. Die Datenausgabe kann über die verschiedensten Ausgabegeräte erfolgen. **Leserdienst 38**

#### Pumpen bis 400 bar

und das mit konstantem Fluss im Bereich von 0,1 ... 10 oder 0,4 ... bis 40 ml. Digital einstellbare Durchflussgeschwindigkeit, wobei die Druckanzeige analog angezeigt wird.



Für die externe Aussteuerung ist der erforderliche Anschluss in der Standardausführung enthalten. Das Datenblatt, das Sie für Ihre Anfrage bekommen, sagt Ihnen mehr, aber noch aussagekräftiger ist eine unverbindliche Probebestellung. **Leserdienst 39**

#### Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer 598/398/298

Eine neue Serie preisgünstiger und vielseitiger IR-Geräte.

Eine neue Reihe von Perkin-Elmer IR-Geräten bietet vielfältige Registriermöglichkeiten und hohe Energiereserve zu einem sehr günstigen Preis. Die Geräte sind zudem für die Verwendung mit der neuen Perkin-Elmer Datenstation geeignet.

Die mikrocomputer-gesteuerten IR-Geräte der Reihe X98 wurden im Hinblick auf die

ständig steigenden Anforderungen entwickelt, die heute an analytische Labors gestellt werden. Die Reihe besteht aus drei Geräten mit unterschiedlichem Spektralbereich, entsprechend verschiedenen praktischen Aufgabenstellungen: Das Modell 598 überdeckt den gesamten Spektralbereich von 4000 bis  $200 \text{ cm}^{-1}$ , das Modell 398 arbeitet im Bereich 4000 bis  $400 \text{ cm}^{-1}$  und das Modell 298 registriert von 4000 bis  $600 \text{ cm}^{-1}$ .



Alle drei Geräte verwenden das bekannte benutzerfreundliche Perkin-Elmer «Flowchart»-Schreibersystem in einer verbesserten Form. Papierantrieb und Monochromatorvorschub werden vom Mikrocomputer synchronisiert, so dass die richtige Einstellung des Registrierpapiers auch dann sichergestellt ist, wenn verschiedene Abzissendehnungen verwendet werden. Drei Spaltprogramme und sechs verschiedene Registriergeschwindigkeiten sorgen für eine hohe Geräteflexibilität, wie sie zur Lösung unterschiedlichster Analysenprobleme erforderlich ist. Eine fünfstellige Wellenzahlanzeige erlaubt die genaue und reproduzierbare Einstellung des Monochromators auf jede gewünschte Wellenzahl.

Zur serienmässigen Ausrüstung der Geräte gehört ein Spektren-Repetierzusatz für zyklische Registrierung, wobei sich die Bereichsgrenzen in Schritten von einer Wellenzahl einstellen lassen. Ausserdem kann zwischen zwei gebräuchlichen Registrierformaten umgeschaltet werden. Ein Spaltprogramm mit besonders hoher Energiereserve ermöglicht ohne grossen Aufwand gute Ergebnisse auch bei Mikroproben oder Reflexionsmessungen.

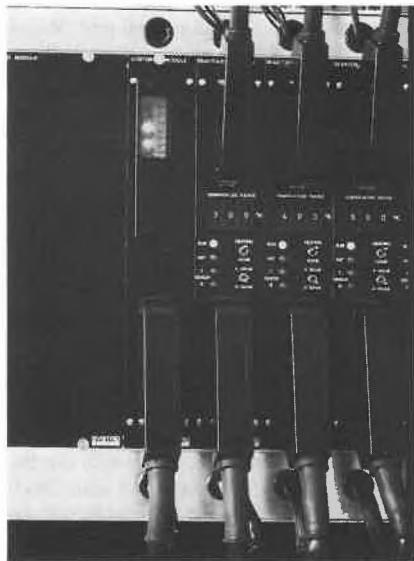
Über eine wahlweise erhältliche Interface-Einheit lassen sich die IR-Spektrophotometer der Serie X98 einfach und problemlos an die Perkin-Elmer Datenstation anschliessen. Zu dieser Datenstation steht ein Softwarepaket zur Verfügung, das eine Vielzahl von Möglichkeiten umfasst, Spektren weiterzuverarbeiten. Ein zusätzliches Bibliotheks-Suchprogramm erlaubt nicht nur, ein unbekanntes Spektrum mit einer Spektrensammlung zu vergleichen, sondern liefert gleichzeitig eine Liste von funktionellen Gruppen, die in der unbekanntenen Probe mit grosser Wahrscheinlichkeit enthalten sind.

Für die Probenvorbereitung steht ein vollständiges Zubehörprogramm zur Verfügung. Als Grundausstattung werden besonders gebräuchliche Zubehöre, wie Küvetten, Fenster, Presswerkzeug usw., in praktischen Zubehörsätzen angeboten.

Zur weiteren Information ist ein 12seitiger Farbprospekt über die IR-Geräte X98 erhältlich.  
**Leserdienst 40**

### Ist Ihre Prozeß-Steuerung/Überwachung redundant?

Die meisten werden im ersten Moment mit «ja» antworten. Bei näherer Analyse eines Systems kommen jedoch immer Mängel betreffend Sicherheit ans Tageslicht. Zudem sind die meisten Überwachungen auf direkt messbare Größen mit Grenzwerten begrenzt, so dass gefährliche Exothermien viel zu spät erfasst werden können. Aus diesem Grunde wurde in mehrjähriger Arbeit das OLIWA-System entwickelt. Erst durch Einsatz dieses Systems wird eine «Über-Alles-Redundanz» für höchstmögliche Sicherheit gewährleistet.



Eine kontinuierliche Computer-Analyse (On-Line) untersucht die Wärmetönung im Reaktor. Werden gefährliche Exothermien erkennbar, so wird ein mehrstufiges Frühwarnprogramm ausgelöst. Bedeutsam ist dabei, dass dieses Überwachungsprinzip unabhängig von Prozess- und Umgebungsbedingungen ist. Auch das Kühlen und Beheizen von Reaktoren wird automatisch erkannt und führt nicht zum Alarm. Bis zu fünf unabhängige Prozesse können überwacht werden.  
**Leserdienst 41**

### Die umfassende Desaga Dünnschicht-Chromatographie von der Digitana

Desaga bietet methodische und apparative Problemlösungen. Die Extraktion, Konzentration, Isolierung, Trocknung und Trennung von Substanzen; der qualitative Substanznachweis und die quantitative DC-Analyse.

Die Desaga DC-Chromatographie bietet die Wahl vielseitiger und bewährter Standardverfahren sowie von diversen exklusiven Spezialmethoden.

Desaga Dünnschichtchromatographie ist und bleibt eine der billigsten, erfolgreichsten und einfachsten analytischen Verfahren.

Die Digitana-Sachbearbeiter werden systematisch zu Spezialisten aller Desaga-Methoden ausgebildet. Verlangen Sie bei ihnen unverbindlich Informationen zu Ihrem DC-Problem.  
**Leserdienst 42**

### Varian steigert die Empfindlichkeit seiner Atom-Absorptions-Spektralphotometer

Seit langem ist bekannt, dass eine effiziente Atomisierung der Schlüssel zu guten Ergebnissen in der Spurenmetallanalyse ist und dass der Wirkungsgrad des Zerstäubersystems dabei eine entscheidende Rolle spielt.

Varian bringt für seine AAS-Geräte derzeit einen neuen Zerstäuber auf den Markt. Aufgrund seines neuartigen Designs wird die Empfindlichkeit der Instrumente bei der Bestimmung von Metallspurenkonzentrationen praktisch verdoppelt.

In einer speziellen Kurzbroschüre sind detaillierte Angaben über Stabilität, Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen enthalten.

Wenn Sie heute mit der Flammen-AAS arbeiten, sollten Sie diese Broschüre von Varian anfordern. Die neuen Zerstäubersysteme werden auch den Arbeitsbereich Ihres AAS-Gerätes erweitern.  
**Leserdienst 43**

### Huyck Fez Gesellschaft m. b. H. an der Pro Aqua Pro Vita 1980

Textile Filtermedien für den Umweltschutz sind ein wichtiger Teil des Erzeugungsprogrammes von Huyck Fez.

An der Pro Aqua Pro Vita 1980 zeigt Huyck Fez sowohl Filter-Nadelfilze als auch Filter-Gewebe für Entstaubungsanlagen, darunter Huyglas™ den ersten aus 100% Glasfasern hergestellten Filter-Nadelfilz mit Glasfaser-Grundgewebe der Welt. Dieses neue Filtermedium revolutioniert die Heissgasfiltration. Nicht nur hohe Temperaturen von 260°C und Spitzen von 285°C, sondern auch die Hydrolysebeständigkeit, der hervorragende Abscheidegrad und die hohe chemische Beständigkeit sowohl im alkalischen als auch sauren Bereich ermöglichen neue Anwendungsmöglichkeiten. Huyglas™ ist vorläufig in erster Linie für Düsenfilter vorgesehen und weist bisher bei Filtermedien ungekannte Reissfestigkeitswerte auf.

Ausgestellt sind auch für Entstaubungsanlagen alle anderen Arten von Filter-Nadel-

filzen (zum Teil mit neuartigen Oberflächenbehandlungen) sowie Filter-Gewebe für spezielle Einsatzzwecke.

Auf dem Sektor Filtermedien für die Nassfiltration werden neue Abwasserfiltertücher für Filterpressen mit hohen Reissfestigkeitswerten gezeigt, welche guten Kuchenabfall gewährleisten.

Ein vollständiges Programm an Siebbändern für Siebbandpressen in Breiten bis zu 5 m in allen Dichtheitsgraden rundet die Reihe der ausgestellten Filtermedien ab.

**Leserdienst 44**

### HPLC SP 8000 jetzt mit Bildschirm

Spectra-Physics hat vor zwei Jahren den ersten HPLC eingeführt, der über ein ternäres Gradientensystem verfügt und durch einen Mikroprozessor kontrolliert wird.

Dieses Gerät hat in der neuen Version SP 8000 B einige interessante Zusätze erhalten.

– Der Bildschirm erlaubt jederzeit die Kontrolle aller Betriebsparameter und Betriebszustände. Unabhängig vom Lauf

(Fortsetzung Seite 299)



### Neue Vertretung

Die R.P. Glaser AG in Zürich hat mit der General Monitors Inc., Costa Mesa, Cal. USA, eine Vertriebsvereinbarung für die Schweiz und Liechtenstein per 1. April 1980 abgeschlossen.

General Monitors Inc. ist ein führender Hersteller von Gaswarnanlagen und Systemen zur Überwachung von explosiblen und toxischen Gas-/Luftgemischen. Als Spezialität gilt u. a. die Überwachung von Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S). Alle Geräte von General Monitors sind gebaut zum Einsatz unter schwersten Bedingungen, z. B. auf Bohrinseln. Zu jedem Sensor gehört ein Steuermodul mit der einstellbaren Alarmschaltpunkten, Analoganzeige, Analogausgang und der Ansteuerungslogik für diverse Alarmdispositionen.

Die Zusammenarbeit zwischen General Monitors Inc. und der R.P. Glaser AG wurde im Hinblick auf eine langfristige Planung beider Unternehmen getroffen und schliesst neben den vertrieblischen Aktivitäten die technische Betreuung der Anlagen ein.  
**Leserdienst 46**

eines Chromatogramms können weitere Programme erstellt werden.

- Der automatische Nullabgleich des Plotters und die programmierbare Abschwächung sorgen für eine stets übersichtliche Darstellung des Chromatogramms.
- Ein zweiter Leckdetektor im Pumpenraum und eine zusätzliche Drucküberwachung, die beim Unterschreiten eines Mindestdruckes den SP 8000 B abschalten, erhöhen die Sicherheit im Labor.

Ein Nachrüstsatz bestehend aus Bildschirm und neuem Software-Programm ist ebenfalls erhältlich. **Leserdiens 45**

### Siegfried AG., 4800 Zofingen

Ständig wird das Sortiment an Chemikalien und Spezialitäten aus dem Hause Siegfried gemäss den Bedürfnissen der Praxis ausgebaut und aktualisiert.

Durch Kooperationsabkommen mit in- und ausländischen Partnerfirmen ist die Bedeutung dieses bekannten schweizeri-

schen Chemie- und Pharma-Unternehmens weiter gestiegen.

Neben ihrem eigenen Sortiment von über 6000 Produkten für Industrie und Gewerbe vertritt Siegfried AG. die Erzeugnisse folgender namhafter Unternehmen:

- *Barnett & Foster Ltd., Wellingborough/England*: Dieses stark exportorientierte Unternehmen versorgt den Weltmarkt mit annähernd 6000 Aromastoffen für alle erdenklichen Anwendungsbereiche in der Kosmetik-, der Nahrungsmittel- und der Pharmaindustrie.
- *P. Leiner & Sons Ltd., Treforest/GB*: Leiner zählt zu den grössten Herstellern von Gelatine für den Food- und den Pharmabereich, für Textilapplikation, Fotografie und andere technische Anwendungsgebiete.
- *Merck AG, Darmstadt/BRD*: Siegfried vertreibt aus einem sehr breiten Warenlager: Reagenzien, Analysen- und Feinchemikalien dieser weltbekannten Firma.

- *Ward, Blenkinsop Ltd., Wembley/England* liefert über Siegfried Grundstoffe für folgende Industrien: Kosmetik, Farben, Lacke, Repro, Foto, Druckfarben, Druckfarbenadditive, Harze und Kunststoffe sowie Wirk- und Hilfsstoffe für den Pharmabereich.

- *Neu im Siegfried-Sortiment ist SORBOL*, ein Absorptionsmittel auf umweltfreundlicher Zellulosebasis zum Aufsaugen von Öl, flüssigen Chemikalien und Giften. Im SORBOL-Programm gibt es ausserdem praktisches und wirksames Zusatzmaterial für die Bekämpfung von Ölunfällen und dergleichen: eine Absorptions-schlange für Gewässer und Gelände, Absorptionsmittelbehälter und Spezialmittel für die Tankreinigung.

- *In partnerschaftlicher Zusammenarbeit mit Drittfirmen* vertreibt Siegfried ein neuartiges Ölbindemittel, für das Siegfried die exklusiven Vertriebsrechte besitzt. **Leserdiens 52**

## Chemie-Wirtschaft

### Die Zukunft der chemischen Industrie weltweit

#### *Gegenseitige Abhängigkeit*

Allgemeine wirtschaftliche Interdependenz ist das Schlüsselwort einer im letzten Jahr veröffentlichten OECD-Analyse der gegenwärtigen und zukünftigen Wirtschaftslage («Interfuturs», Face aux futurs, OECD, Paris, 1979). Die Tatsache, dass diese gegenseitige Abhängigkeit den wirtschaftlichen Rahmen bei weitem überschreitet und auch politische, militärische, kulturelle und institutionelle Formen annimmt, gab Anlass zu neuen Unsicherheiten auf dem Sektor der Wechselkurse, der Erdölversorgung, etc.

Einige Länder haben daraus Konsequenzen gezogen, indem sie Massnahmen ergriffen, welche diese Abhängigkeit begrenzen und die Situation unter Kontrolle bringen sollen. Zu den darausfolgenden mittelfristigen Veränderungen gehören Behinderungen der Versorgung mit Rohstoffen, Vorschläge, welche ein Aussteigen der Dritten Welt aus dem internationalen Währungssystem beinhalten sowie neue Formen von Protektionismus.

#### *Strukturveränderungen*

Die OECD hebt in ihrer Untersuchung hervor, man müsse sich auf vollständig neue industrielle Strukturen gefasst machen. Diese Umwälzungen werden sich im Verlaufe der nächsten zwanzig Jahre auf die Entwicklung, die Organisation sowie die weltweite Verteilung der Produktion und des Handelsverkehrs auswirken. Zunächst wird das Konzept der Industrietätigkeit nach und nach seine heutige Bedeutung verlieren. Grund dafür wird einerseits die Interaktion zwischen Industrie und wissen-

schaftlicher Forschung sein und andererseits die gegenseitige Ergänzung zwischen Industrie und zahlreichen Dienstleistungsaktivitäten.

Zweitens werden jene Industriezweige, welche den wirtschaftlichen Aufschwung der Nachkriegszeit bewirkt haben, einer neuen Generation von Industrien weichen. Den ersten Rang wird die Elektronik einnehmen, welche mehr und mehr auf das Wesen der Wirtschaftstätigkeit Einfluss nehmen wird. Drittens wird der Rahmen, in welchem sich die Entwicklung der Industrie in den entwickelten Ländern abspielt, verschiedenen Arten von Druck ausgesetzt sein: am Konkurrenzkampf zwischen Nordamerika, Westeuropa und Japan werden sich mehr und mehr auch Südeuropa, die Dritte Welt und Osteuropa beteiligen.

#### *Internationale Arbeitsteilung*

Die Untersuchung der OECD spricht unter anderem auch von einer internationalen Arbeitsteilung. Ihre charakteristischen Merkmale sind:

- zunehmende staatliche Intervention;
- Verstärkung der Konkurrenz zur Bewältigung einer neuen internationalen Arbeitsteilung;
- vermehrte Spezialisierung in der Dritten Welt und bis zu einem gewissen Grade auch in den Oststaaten;
- geographische Verlagerung der Investitionstätigkeit angesichts der sinkenden Tendenz des Kapitalertrags in den Industrieländern;
- bedeutende Veränderungen bei den Produktionsprozessen; dazu gehört auch eine Depolarisierung von einzelnen Teilen der Produktionsabläufe aus technischen, wirtschaftlichen und sozialen Gründen.

Zur Illustration führt die OECD drei Branchen an, welche die Realität und die Diversität der zu erwartenden Entwicklungen belegen: die Elektronik, die Automobilindustrie und die Chemie.

#### *Die Zukunft der chemischen Industrie*

Die Chemiekonzerne in den Industrieländern werden sich den neuen Gegebenheiten anpassen, indem sie neue Technologien entwickeln, die Weiterentwicklung der Feinchemie vorantreiben und vermehrt gemeinsame Geschäfte mit der Dritten Welt in Angriff nehmen. Im Verlaufe des nächsten Jahrzehnts wird die chemische Industrie in den entwickelten Ländern allerdings keine neuen Arbeitsplätze schaffen. Die chemische Industrie war im Laufe der letzten Jahre ein Hauptpfeiler des Wachstums: Zwischen 1965 und 1975 konnte sie ihre Produktion mehr als verdoppeln. Heute weist sie folgende Merkmale auf: intensive Innovationstätigkeit, eine breite Palette voneinander abhängiger Produkte, eine kleine Anzahl multinationaler Unternehmen (Hersteller von Basisprodukten), eine Produktion im Betrag von 440 Milliarden US-Dollar im Jahre 1976, die sich vor allem auf die OECD-Länder konzentriert und insbesondere ihre Absatzmöglichkeiten in allen Wirtschaftssektoren (Textil- und Bekleidungsindustrie, Bauwesen, Dienstleistungssektor, Verlagswesen und Druckereien, usw.).

#### *Die Lage der chemischen Industrie in verschiedenen Teilen der Welt*

Die OECD betont, dass die petrochemische Industrie in Westeuropa gegenwärtig – verglichen mit anderen Regionen – wichtigster Produzent und wichtigster Exporteur ist. Diese Industrie, die sich vor allem in den Ländern der EG findet, wird bald von der

ausländischen Konkurrenz bedroht werden. Das Auftauchen von Produzentenkartellen und gewissen protektionistischen Handelshemmnissen scheint nicht ausgeschlossen, wenn man bedenkt, dass die Investitionen im Sektor Petrochemie abnehmen, dass Überkapazitäten bestehen und dass sich die Nachfrage verlangsamt. Vollkommen anders präsentiert sich die Lage bei den hochentwickelten Spezialitäten. Deutsche, Schweizer und z.T. auch britische Unternehmen werden ihre Marktstellung weiterhin ausbauen, vor allem auch dank Investitionen in den USA. Ihre internationale Bedeutung ist schon heute beträchtlich.

Für die Vereinigten Staaten prognostiziert die OECD eine weiterhin ausgeglichene Entwicklung von Angebot an und Nachfrage nach chemischen Produkten. Dieses Gleichgewicht erklärt sie mit der Grösse des einheimischen Marktes. Hingegen wird sich der aus den Rohstoffpreisen resultierende Vorteil mehr und mehr verringern. Die amerikanischen Gesellschaften werden sich zweifellos vermehrt auf Produkte und Technologien konzentrieren, welche es ihnen ermöglichen, einen grossen Marktanteil zu behaupten.

Mit Hilfe der westlichen Technologie wird Osteuropa auf einigen Gebieten (petrochemische Basisprodukte, Kunststoffe, Fasern, Pestizide, usw.) bedeutende Investitionen machen können. In Russland, Ostdeutschland, Polen und Rumänien wird die chemische Industrie ein wichtiger Wirtschaftssektor werden.

In Japan wird das Wachstum des petrochemischen Sektors parallel zur Entwicklung der Gesamtwirtschaft verlaufen, während sich dieser Sektor früher bedeutend schneller vergrössert hatte. Die OECD-Prognose sieht hingegen eine Ausdehnung der Aktivitäten auf dem petrochemischen Gebiet vor, welche vor allem gemeinsamen Operationen mit erdölproduzierenden Ländern zugeschrieben werden kann. Japan wird auch seine Bemühungen um eine Diversifikation verstärken und die Spezialitätenchemie vorantreiben, um seine Marktanteile in ganz speziellen Sektoren zu vergrössern.

Angesichts der Tatsache, dass die Marktanteile der chemischen Derivate im Wachstum begriffen sind, wird sich die Ausdehnung der Petrochemie in die Dritte Welt fortsetzen. Da die Produktionskapazitäten mancherorts über die einheimischen Bedürfnisse hinausgehen werden, werden die Produkte am internationalen Markt absorbiert werden müssen. Demzufolge können sich diese Länder auf gewissen Gebieten (Stickstoffdünger, Aromate, Fasern, etc.) bedeutende Marktanteile sichern. In der Absicht, ihre Ressourcen aufzuwerten und die Industrialisierung voranzutreiben, werden die Länder der Dritten Welt ihre Bemühungen nach vertikaler Integration fortsetzen, und zwar in jenen Sektoren, die eigene Rohstoffe verarbeiten.

#### Weniger entscheidende Rolle der Chemie

Gemäss der OECD-Prognose wird die chemische Industrie zukünftig eine weniger entscheidende Rolle als in den letzten 30 Jahren spielen. Ihre Innovationsfähigkeit ist zwar noch lange nicht erschöpft, dennoch verzeichnet dieser Wirtschaftszweig ein verlangsamtes Wachstum in den Industrieländern. In den anderen geographischen Regionen wird die Chemie hingegen im Zentrum zahlreicher Investitionsprojekte stehen.

Die Kosten der chemischen Industrie werden aus drei Gründen beträchtlich ansteigen: Rohstoffe, Energie und Umweltschutz.

In manchen Sektoren wie z.B. bei der Forschung nach synthetischen Materialien und der Chemie der natürlichen Substanzen sieht die Zukunft besonders rosig aus.

Untersucht man die Faktoren, auf welchen die langfristigen Pläne der OECD-Länder aufbauen könnten, darf man nicht vergessen, dass diese Länder unbedingt Massnahmen ergreifen müssen, welche eine harmonische Entwicklung begünstigen. Diese Verhaltensweise muss auch die Länder der Dritten Welt dazu bringen, sich ihrer Verpflichtungen vermehrt bewusst zu werden. Quelle: «L'Observateur de l'OCDE», no 100, September 1979.

Tabelle 1: Mutmasslicher Verbrauch an chemischen Produkten im Jahre 1990 (in Millionen Tonnen)

	1976	1990 Annahme:	
		gemässiges Wachstum	starkes Wachstum
Äthylen			
Westeuropa	10,4	20,0	22,0
Osteuropa *	2,4	9,0	10,0
USA	10,2	17,3	18,5
Japan	3,8	7,7	8,3
Kunststoffe			
Westeuropa	15,8	32,0	37,0
Osteuropa *	6,0	15,0	17,0
USA	12,2	22,0	26,0
Japan	4,9	12,0	14,0
Zellulosefasern			
Westeuropa	0,64	0,30	0,68
Osteuropa *	1,20	1,30	1,60
USA	0,38	0,14	0,27
Japan	0,23	0,11	0,26
Nicht zellulosische Fasern			
Westeuropa	2,0	3,5	4,1
Osteuropa *	1,0	2,5	2,8
USA	2,6	3,6	4,0
Japan	1,2	n. v.	n. v.
Synthetischer Kautschuk			
Westeuropa	1,8	2,1	2,7
Osteuropa *	2,1	n. v.	n. v.
USA	2,2	2,2	2,6
Japan	0,7	0,9	1,1
Stickstoffdünger			
Westeuropa	8,7	12,0	15,0
Osteuropa *	11,9	21,0	23,0
USA	9,6	16,0	17,5
Japan	0,7	0,7	0,9
Seifen und Waschmittel			
Westeuropa	5,9	9,7	10,4
Osteuropa *	2,5	3,9	4,5
USA	6,0	9,1	9,8
Japan	n. v.	n. v.	n. v.
Lacke und Farben			
Westeuropa	4,7	7,8	8,3
Osteuropa *	4,4	n. v.	n. v.
USA	4,4	5,9	6,2
Japan	1,4	2,7	2,9

n. v.: nicht verfügbar

\* inkl. UdSSR

# Forschung, Wissenschaft

## Chiral Synthetic Macromolecules as Models for Biopolymers\*

Francesco Ciardelli \*\*

Centro C.N.R. per le Macromolecole Stereoordinate ed Otticamente Attive; Istituto di Chimica Organica Industriale dell'Università di Pisa

Osvaldo Pieroni

Laboratorio C.N.R. per lo Studio delle Proprietà Fisiche di Biomolecole e Cellule, Pisa

### Abstract

Chiroptical properties of chromophoric systems chemically attached to the side chains of polypeptides are described, in view of conformational analysis of biopolymers.

Advantages arising from the use of inherently chiral chromophores and photochromic systems, as suitable conformational probes, are discussed.

Use of photochromic macromolecules, as synthetic models for photoregulated biological polymers, is also pointed out.

### Introduction

It is well known [1] that the three standard conformations  $\alpha$ -helix,  $\beta$ -sheet, and random coil, on which the conformational analysis of polypeptides and proteins is based, are characterized by markedly different chiroptical properties.

Circular dichroism (CD) spectra of  $\alpha$ -helical polypeptides show two negative bands at 222 nm ( $[\theta] - 35,000$ ) and 208–210 nm ( $[\theta] - 30,000$ ), and a positive band at 192 nm ( $[\theta] + 50,000$ ). Although small variations of maximum ellipticity and wavelength are observed depending on polymer sample and conditions, the described spectrum is highly characteristic of simple  $\alpha$ -helical polypeptides.

The CD features of the standard  $\beta$ -structure are a negative band at 217 nm ( $[\theta] - 16,000$ ) and a positive band at 195 nm ( $[\theta] + 21,000$ ), which are more sensitive to polymer sample and external conditions than the  $\alpha$ -helix bands.

CD spectra of random coil polypeptides reveal a weak positive band at 218 nm ( $[\theta] + 2,000$ ) and a strong negative band at 195 nm ( $[\theta] - 30,000$ ).

These reference spectra are usually obtained from model systems such as synthetic polypeptides, for

which a more detailed characterization can be carried out, because of their regular primary and secondary structure. The use of the model CD spectra makes it possible to analyse the more complex CD spectrum of proteins in terms of the three parameters  $\alpha$ -helix,  $\beta$ -sheet and random coil [2].

The major interfering factor in this analysis is given by prosthetic groups [3] and aromatic side chains [4–6] which can give CD bands in the spectral region of the peptide chromophore. The problem is well pointed out by the investigation of polypeptides containing aromatic residues and optically active hydrocarbon polymers with aromatic side chains.

The former show very complex CD spectra which do not allow direct identification of the secondary structure [5]. More troublesome study of CD spectra of copolymer series has been necessary to derive the conformation of these polypeptides with non-transparent side chains [6]. It has thus been possible to show that also polymers from L-phenylalanine [7], L-tyrosine [8] and L-tryptophan [9] assume, in suitable solvents,  $\alpha$ -helical conformations, which are however characterized by CD spectra markedly different from  $\alpha$ -helical polypeptides with transparent side chains. The interference of the aromatic group transitions with peptide electronic transition has been also demonstrated by calculation of chiroptical properties [10].

Evidence that aromatic chromophores included in an ordered macromolecular chain give CD bands of similar ellipticity and in the same region of the peptide chromophore is given also by a quite different approach. Coisotactic copolymers of optically active  $\alpha$ -olefins with styrene, where the aromatic group is the only absorbing moiety over 180 nm, show strong CD bands between 270 and 190 nm; they have been associated with the electronic transitions of benzene groups disposed along one screw sense helical chain [11]. Fig. 1 shows the CD curves of one of such co-

\* Based on the lecture given by the first author to the Chemische Gesellschaft, Fribourg, Nov. 20, 1979.

\*\* Postal address: Prof. Dr. F. Ciardelli, Istituto di Chimica Organica Industriale dell'Università - Via Risorgimento, 35 - 56100 Pisa (Italy)

polymers and of poly( $\gamma$ -methyl-L-glutamate) in  $\alpha$ -helical conformation. It can be easily understood that the CD spectrum of an  $\alpha$ -helical polypeptide with aromatic side chains will result from the combination of the two spectra, thus making direct conformational analysis impossible.

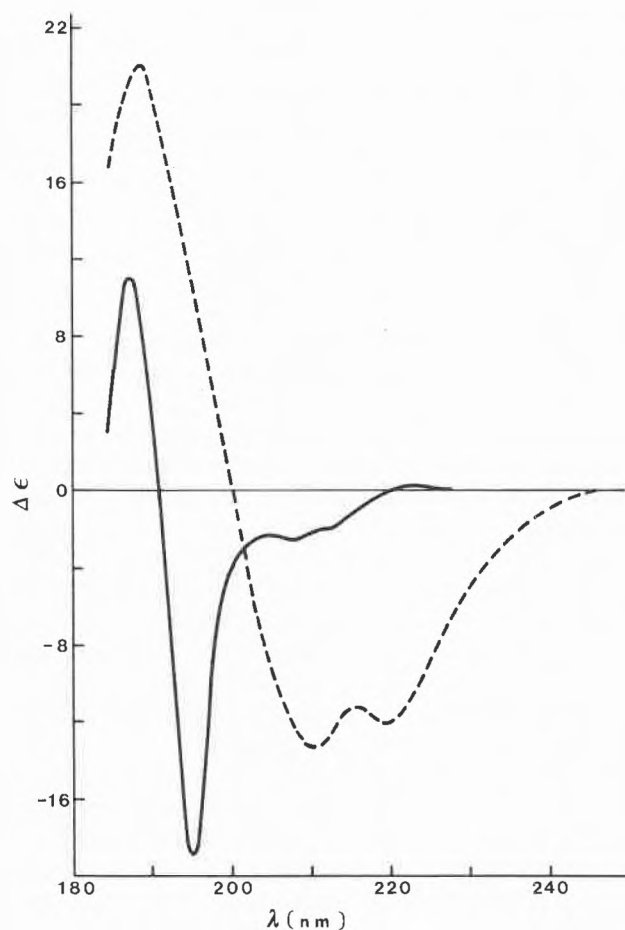


Fig. 1: CD spectra of a styrene/(R)-3,7-dimethyl-1-octene 20/80 coisotactic copolymer (full line) and poly( $\gamma$ -methyl-L-glutamate) (dashed line) both in a righthanded helical conformation (after ref. [4]).

However, as extrinsic CD bands are related to chain conformation, the aromatic chromophore may be used for investigating secondary structure under conditions masking the peptide absorption bands, thus acting as a "conformational probe".

Suitable conformational probes should absorb at markedly higher wavelength than the peptide group and give rise to strong CD bands, to allow their use in relatively small amount.

In the present review paper we will first mention synthetic polypeptides containing nitrobenzyl and naphthyl groups. However larger emphasis will be given to the use of inherently chiral groups and photochromic azo groups, as they display the peculiar properties requested for conformational probes.

### Polypeptides with nitrobenzyl and naphthyl groups in the side chains

The introduction of a nitrobenzyl chromophore into the side chains of poly(L-aspartate) and poly(L-glutamate) makes it possible to study the influence of side chains on the secondary structure [12–13]. The nitrobenzene group was chosen because: a) it presents three absorption bands in the 300–350 nm region, well away from the peptide region. b) These bands can be optically active and then it is possible to study, simultaneously, intrinsic and extrinsic CD bands.

Poly( $\beta$ -benzyl-L-aspartate) assumes left-handed helical conformation in  $\text{CHCl}_3$ , but the introduction on the benzene ring of a nitro group induces a reversal of the helix sense to a right-handed form. This change takes place at about 20% nitro content when the nitro group is in the *para* position, and at about 50% when the nitro group is in the *ortho* position. The transition can be followed by measuring the ellipticity of the CD band of the nitrobenzyl chromophore at 330 nm [12]. In the case of poly(*o*-, *m*- and *p*-nitrobenzyl-L-glutamates), CD investigation showed that the symmetrical nitrobenzyl chromophore is optically active both in helicogenic (dichloroethane) and nonhelicogenic (dichloroacetic acid) solvents. From the dichroic band related to the  $n-\pi^*$  transition of the nitrobenzyl chromophore (330 nm) the helix-coil transition curve induced by addition of dichloroacetic acid was determined [13].

Conformational studies in aqueous solution have been carried out also on copolymers of L-glutamic acid and *o*-nitrobenzyl-L-glutamate [14]. The copolymers show a pH dependence of the extrinsic 340 nm CD band, related to the helix-coil transition. For these polymers, however, the variation of  $[\theta]_{340}$  does not parallel exactly the variation of  $[\theta]_{222}$  and some discrepancies were observed between the *pK* values obtained either plotting  $[\theta]_{340}$  or  $[\theta]_{222}$  [14].

The naphthyl group has been also studied as potential conformational probe when attached to polypeptide chains. Poly( $\gamma$ -1-naphthylmethyl-L-glutamate) [15–16] shows two negative CD bands at 215–220 nm and 230 nm, respectively. Another weak band seems to be present at 365 nm [16]. Poly( $\beta$ -1-naphthylmethyl-L-aspartate) [17] shows a positive band at 220 nm, a negative band at 230 nm and a weak positive band at 280 nm.

These spectra are markedly different from those of standard polypeptide structures. The complex behaviour arises from strong interactions among the naphthalene side chains and between side chains and the backbone, as confirmed by excimer fluorescence.

Poly(L-naphthylalanine) and copolymers of naphthylalanine and  $\gamma$ -benzyl-L-glutamate have also been reported [18]. The CD spectrum of the copolymer containing a low naphthylalanine content (9.7%) is practically that of a pure  $\alpha$ -helix, but the spectra become

more and more complex with increasing content of aromatic residues, due to dipole-dipole interactions among the naphthalene chromophores. Extrinsic CD bands at 280 nm, on the other side, are present only in copolymers with high naphthalene contents.

### Polypeptides with inherently chiral chromophores in the side chains

Unsaturated peptides containing two dehydrophenylalanine residues, bis(dehydro-Phe), and a C-terminal L-amino acid show strong CD bands in the 280–300 nm region [19–20]. These bands are consistent with the existence in solution of an inherently chiral chromophore generated from the dissymmetric disposition of the two dehydro-Phe residues in a rigidly fixed conformation (Fig. 2).

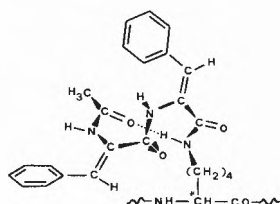


Fig. 2: Chiral disposition of the aromatic groups in the bis(dehydro-Phe) moiety attached to the  $\epsilon$ -amino group of L-lysine residues (after ref. [20]).

The above chromophoric system can be easily introduced into the side chains of polypeptides or proteins containing lysine residues, carrying out the reaction at room temperature, in water/acetone solution (Scheme 1). Accordingly, a copolymer poly(Glu<sup>92</sup>Lys<sup>8</sup>) was modified with 2.8 mole % of bis(dehydro-Phe) groups attached to the  $\epsilon$ -amino functions of the lysine residues [21].

The modified polypeptide displays appreciable CD bands in the near-UV region, the shape of the curves depending on pH. At pH 5.0, where the polymer assumes an  $\alpha$ -helix conformation, the spectrum shows an extrinsic negative band at 280–300 nm. At pH 8.5, where the polymer assumes coil conformation, the CD band at 300 nm has comparable intensity, but positive sign (Fig. 3).

Low molecular weight compounds containing the same chromophoric system also show CD spectra with bands in the near-UV region, which however do not show any pH dependence. Therefore the extrinsic CD bands observed in the polymer must be attributed to the perturbation of the inherently chiral bis(dehydro-Phe) group by the conformation of the macromolecular chain.

These results suggest that the bis(dehydro-Phe) chromophore can be a very suitable conformational probe, both for the easy attachment to polymers, as well as for its spectral properties. In fact: a) the modification

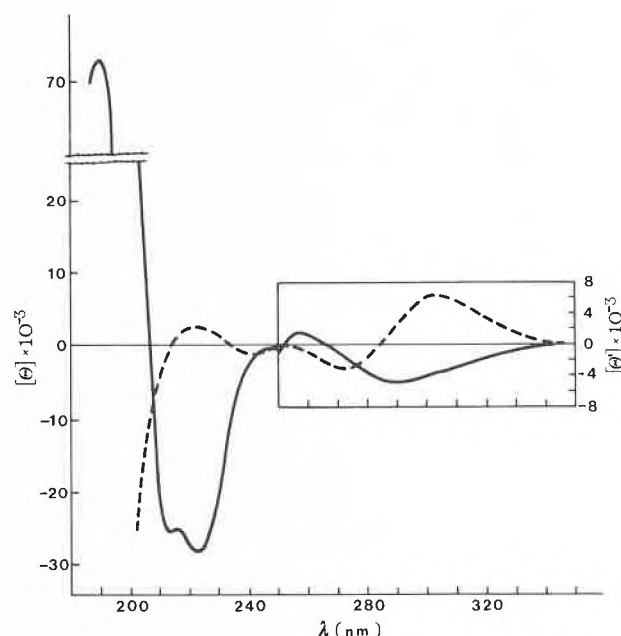


Fig. 3: CD spectra of poly(Glu<sup>92</sup>Lys<sup>8</sup>) containing 2.8 mole % of bis(dehydro-Phe) chromophore; — pH 5.0; - - - pH 8.5 (after ref. [21]).

reaction proceeds under mild conditions which do not damage sensitive polymers such as proteins. b) The induced CD bands are in an accessible spectral region far away from the peptide region. c) The inherently chiral probe supply high intensity CD bands. d) Small amount of chromophores (less than 3%) suffices for conformational investigation.

The validity of these conclusions is proved by the determination of the  $pK$  of the helix-coil transition of the polypeptide(Glu<sup>92</sup>Lys<sup>8</sup>)<sub>n</sub> by recording the CD variations induced in the probe at various pH values. The plotting of the ellipticity at 305 nm vs pH shows a sharp variation at pH 6, which is in good agreement with values determined with independent techniques [21, 22].

### Polypeptides with photochromic azo groups in the side chains

#### a) Characteristics of the azobenzene chromophore

The conformational analysis based on the optical properties of extrinsic chromophores attached to macromolecules can be greatly improved by using photosensitive molecules such as photochromic azo-dyes [23–28]. In fact, azo-aromatic molecules undergo reversible *trans*  $\rightleftharpoons$  *cis* isomerization upon exposure to light and dark. The two isomers differ markedly both in stereochemistry and electronic transitions. Thus, their introduction into polypeptide chains [29–30] provides very useful parameters to relate the induced optical properties with the conformation of both side chains and backbone.

Reaction of poly(L-glutamic acid) with p. amino-azobenzene in dimethylformamide, in the presence of di-

cyclohexylcarbodiimide (DCCI) as condensating agent, gives polymers soluble in chloroform and trifluoroethanol (TFE) [31]. When the reaction is carried out in the presence of DCCI and one equivalent of N-hydroxybenzotriazol, polymers soluble in trimethylphosphate (TMP) and water are obtained [32].

The absorption spectra of a typical azo-polypeptide are shown in the Fig. 4. The dark-adapted sample exhibits an intense band at about 350 nm which strongly decreases and shifts towards 330 nm upon irradiation. This band is associated with a  $\pi - \pi^*$  transition, while the weak band centered at 450 nm is associated with the  $n - \pi^*$  transition of the azo chromophore.

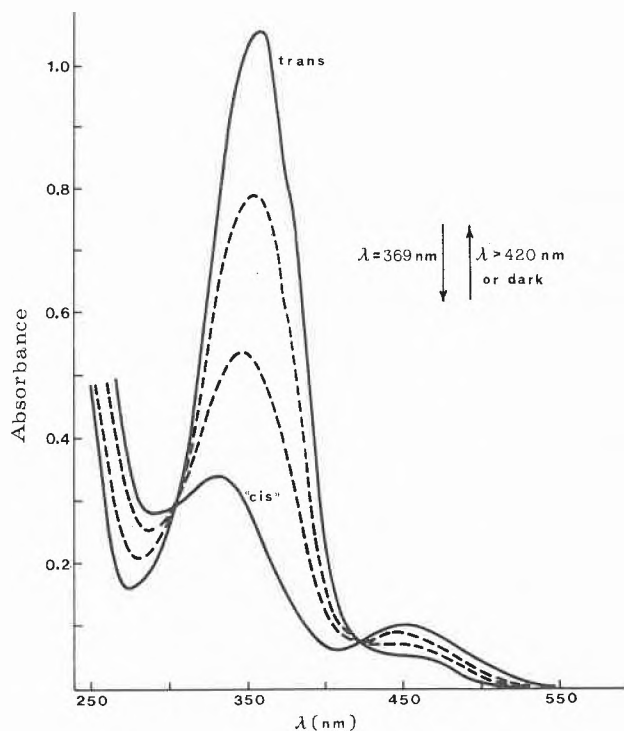
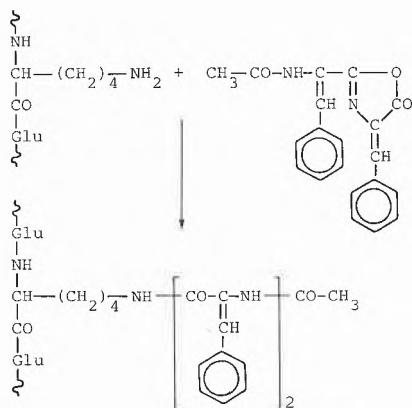


Fig. 4: UV and visible absorption spectra of poly(L-glutamic acid) containing 14% mole of azo groups in the side chains ( $c = 0.0424$  g/l in  $\text{CHCl}_3$ ;  $l = 1$  cm) (after ref. [31]).

At room temperature in the dark, azobenzene groups are in the stable *trans* configuration. Irradiation gives

Scheme 1



rise to photoisomerization to the metastable *cis* isomer, the position of the photochemical stationary state being determined by the absorbance of each isomer at the wavelength of the incident light (Scheme 2). Irradiation at 369 nm produces rather complete *trans*-to-*cis* photoconversions (90% yield) in TMP,  $\text{CHCl}_3$  and TFE, but markedly lower photoconversions (30–35%) in water. The opposite *cis*-to-*trans* isomerization occurs by irradiating at wavelengths longer than 420 nm or by thermal decay in the dark.

#### b) CD spectra and conformation in different solvents

Azo-polypeptides soluble in chloroform and TFE display, in these solvents, the typical CD spectrum of  $\alpha$ -helix, independent of irradiation and the azo configuration. In chloroform solution, intense bands are present in the 300–500 nm region, strongly depending on irradiation of the sample (Fig. 5). The couplet of bands observed at about 350 nm in the dark-adapted sample (all-*trans* chromophores) has been associated with a splitting of the  $\pi - \pi^*$  transition originated by dipole-dipole interactions among azo side chains [31].

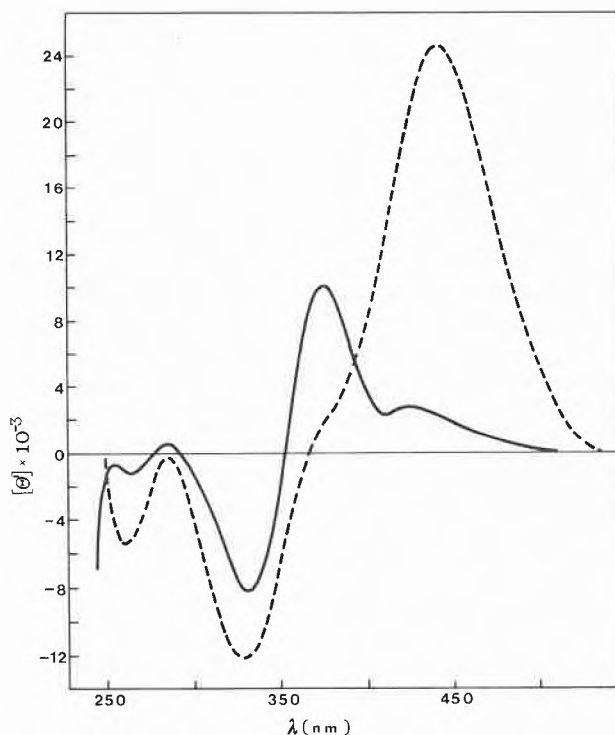
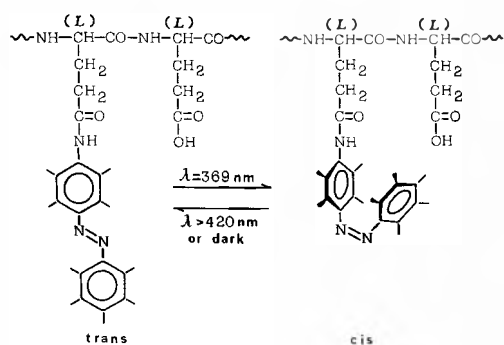


Fig. 5: CD spectra in  $\text{CHCl}_3$  of poly(L-glutamic acid) containing 8% mole of azo groups in the side chains, before (—) and after (----) irradiation at 369 nm (after ref. [31]).

The strong CD band at 450 nm observed in the irradiated sample (90% *cis* chromophores) has been associated with the inherent dissymmetry of azobenzene moieties, with a prevalence of one skew sense. In TFE solutions, only weak extrinsic bands were observed in the 300–500 nm region, clearly indicating that  $\alpha$ -helix cannot be the only factor responsible for

the high optical activity of the side chains in  $\text{CHCl}_3$ . A "super-helix" [33] stabilized by hydrogen bonds between side chains has been suggested [31]. This super-helix is probably destroyed in TFE, which is a strong hydrogen-bonding acidic compound, but it is likely to survive in chloroform. Anyway, CD measurements provide evidence of the existence in solution of ordered chiral structures involving side chains up to the azo chromophore rather far from the backbone (Scheme 2).

Scheme 2



The CD spectra of an azo-polypeptide soluble in TMP are shown in Fig. 6. The dark-adapted sample displays a spectrum analogous to that in chloroform (Fig. 5); after irradiation (*trans*-to-*cis* isomerization), the spectrum does not change in the peptide absorption region, but it does not longer show dichroic bands around 450 nm.

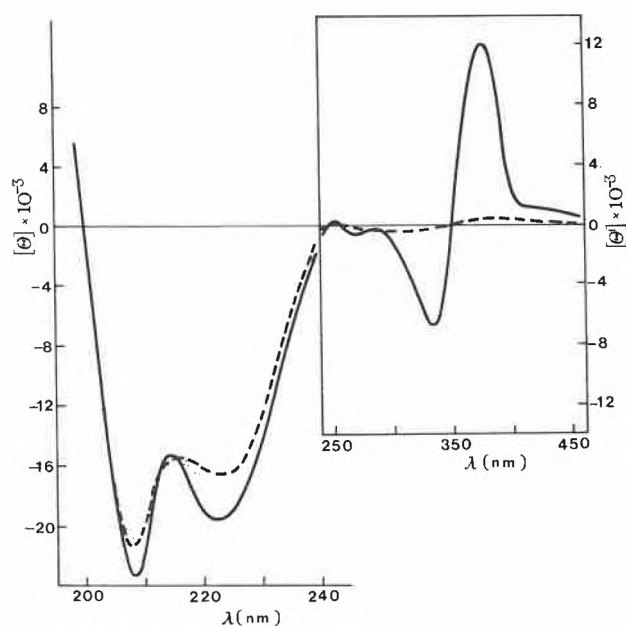


Fig. 6: CD spectra in TMP of poly(L-glutamic acid) containing 36% mole of azo groups, before (—) and after (---) irradiation at 369 nm [32].

In water solution, the «*trans* polymer» CD spectrum is markedly affected by *pH* in both peptide and azo regions (Fig. 7). In the former region, at alkaline *pH*, the typical curve of the random coil conformation is observed, changing into that of a  $\beta$ -type ordered structure with decreasing *pH* to 5.5. In the latter region, a negative couplet is present, the amplitude of which increases with increasing content of the ordered structure. This clearly demonstrates that the couplet is associated with the regular conformation of the polypeptide chain, the opposite sign observed in the  $\alpha$ -helix with respect to the  $\beta$ -structure being understandable considering the different relative geometries of the azo groups in the two conformations. The couplet in the irradiated sample does not disappear but it is only reduced (to about 50%) at any *pH* because of the low ( $\sim 30\%$ ) photoconversion in water.

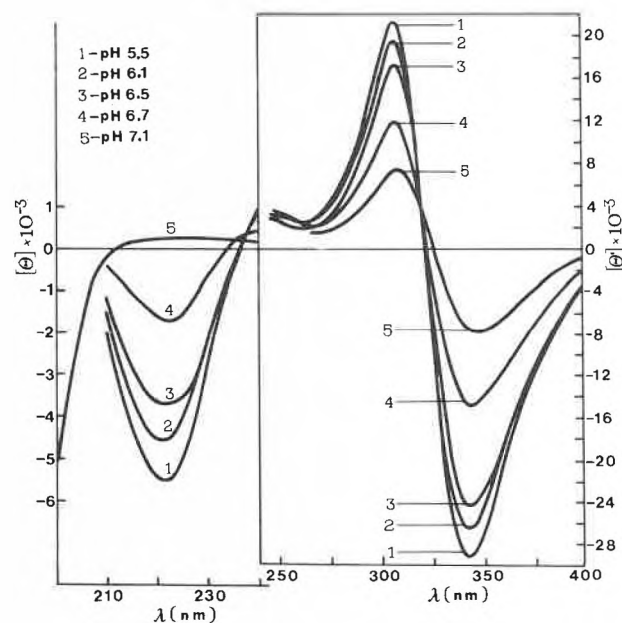


Fig. 7: CD spectra of dark-adapted poly(L-glutamic acid) containing 36% mole of azo groups, in aqueous solution at different *pH* values [32].

### c) Light-induced conformational changes

The plotting of  $[\theta]_{220}$  versus *pH* indicates (Fig. 8) that the order-disorder conformational transition in water occurs with different *pK* values for the dark-adapted sample (*pK* = 6.8) and the irradiated one (*pK* = 6.3). This means that the  $\beta$ -structure has different stability when the azo groups are either all *trans* or 70% *trans* and 30% *cis*. Accordingly, irradiation in the critical range of *pH* between the two *pK* values produces a conformational change of the macromolecular chain, as recorded at *pH* 4.8 and *pH* 6.5, respectively (Figs. 9 and 10). Indeed at *pH* 4.8, where the  $\beta$ -structure is very stable and not affected by azo side chains photoisomerization, the 30% *trans*  $\rightarrow$  *cis* photoconversion gives a strong decrease of the ellipticity of the dichroic bands

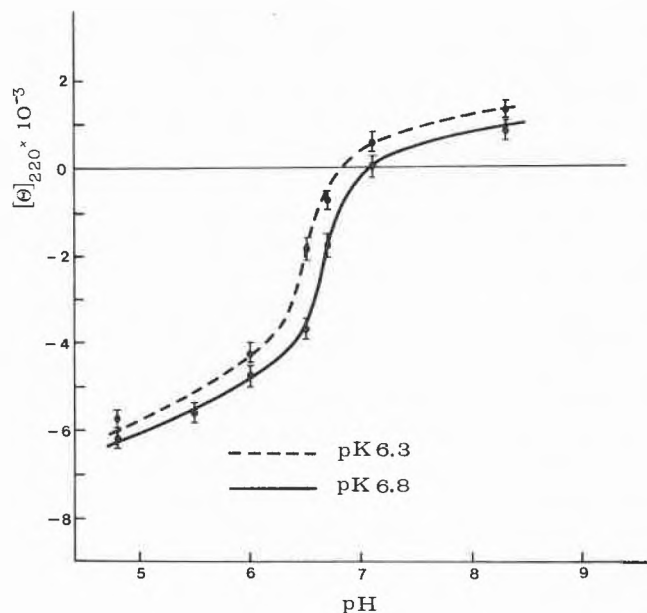


Fig. 8: Order-disorder conformational transition in dark-adapted (—) and irradiated (----) samples of poly(L-glutamic acid) containing 36% mole of azo groups [32].

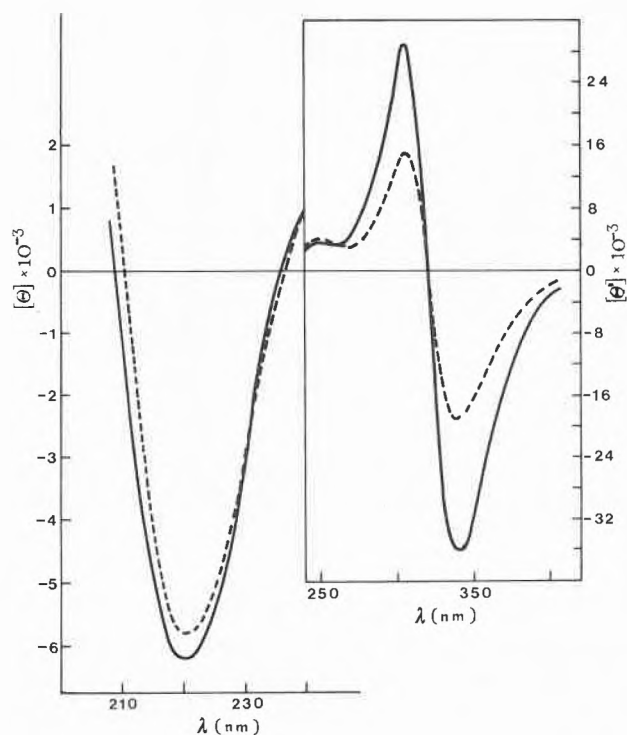


Fig. 9: CD spectra of poly(L-glutamic acid) containing 36% mole of azo groups, before (—) and after (----) irradiation, in aqueous solution at pH 4.8 [32].

in the azo  $\pi - \pi^*$  absorption region (350 nm), but no effect in the peptide region (Fig. 9). When the irradiation is carried out at pH 6.5, intermediate between the two above pK values, an analogous variation of the CD spectrum is observed in the azobenzene main absorption region. Moreover a contemporary remark-

able decrease of the ellipticity of the 220 nm band, associated with the  $\beta$ -structure, can be observed (Fig. 10). The lack of variation in this region by irradiating at pH 4.8 excludes possible contributions of the azobenzene groups. The conformational change induced by light is completely reversible, exposition of the polypeptide alternately to light and dark conditions reproducing exactly the two expected CD spectra. Analogous variations of the optical properties, associated with *trans*  $\rightarrow$  *cis* photoisomerization of azo groups, have been also observed [34–35] in polypeptides containing phenylazobenzyl-L-aspartate residues.

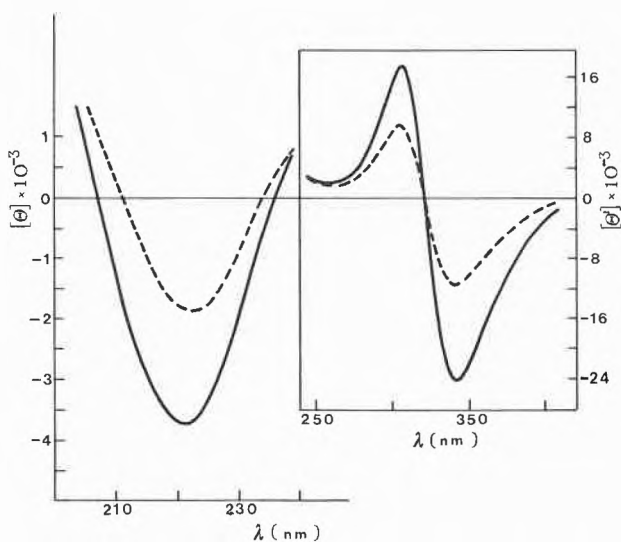


Fig. 10: CD spectra of poly(L-glutamic acid) containing 36% mole of azo groups, before (—) and after (----) irradiation, in aqueous solution at pH 6.5 [32].

However, the spectral behaviour was rather complicated, and photoinduced conformational changes were observed only for homopolymers or copolymers containing rather high contents of azo chromophores.

#### Final remarks

The examples considered in this review indicate that a properly selected chromophoric group can be conveniently used to study by means of chiroptical techniques, polypeptides and proteins secondary structure in solution. In this connection, the fundamental properties for the potential use of a group as "conformational probe" are:

1. easy attachment to polypeptide side chains under mild conditions and according to a well defined specific chemical reaction.
2. Presence of electronic transitions centered at a wavelength well separated from the peptide group and at relatively low energy, that is in an easily accessible spectral region.
3. Structure capable of originating strong CD bands, thus allowing its use in very small amounts. Indeed

a large amount of extrinsic chromophores may modify the polymer chain conformation. Highly polarizable and/or inherently chiral systems seem to be very suitable.

Additional and useful probes can be found in peculiar molecules which can undergo structural modifications without altering the primary structure of the macromolecule. An example of this type is offered by photochromic azobenzene groups, the shape and steric hindrance of which can be reversibly modified by light irradiation, thus allowing to affect chain conformation by light, as occurs in photoregulated biological processes [36].

### References

- 1 E. R. Blout, in "Fundamental Aspects and Recent Developments in ORD and CD", F. Ciardelli and P. Salvadori, Eds., Heyden, London 1973, Chapter 4.5.
- 2 N. Greenfield and G. D. Fasman: *Biochemistry* 8 (1969) 4120.
- 3 P. M. Bayley: *Progress Biophys. Mol. Biol.* 27 (1973) 1.
- 4 F. Ciardelli, E. Chiellini, C. Carlini, O. Pieroni, P. Salvadori and R. Menicagli: *J. Polymer Sci. Polymer Symposium* 62 (1978) 143.
- 5 P. C. Kahn, in "Methods in Enzymology" vol. 61, P. Colowick, Ed., Academic Press, London 1979, p. 339.
- 6 E. Peggion, in "Charged and Reactive Polymers". III, E. Selegny, C. G. Overberger and P. Pino, Eds., Reidel-Dordrecht 1979.
- 7 E. Peggion, A. S. Verdini, A. Cosani and E. Scoffone: *Macromolecules* 2 (1969) 170.
- 8 E. Peggion, A. Cosani and M. Terbojevich: *Macromolecules* 7 (1974) 453.
- 9 E. Peggion, A. Cosani, A. S. Verdini, A. Del Pra and M. Mammì: *Biopolymers* 6 (1968) 1477.
- 10 R. W. Woody: *Biopolymers* 17 (1978) 1451.
- 11 F. Ciardelli, P. Salvadori, C. Carlini and E. Chiellini: *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6536.
- 12 M. H. Loucheux-Lefebvre, C. Duftot and G. Weill: *Biopolymers* 14 (1975) 469.
- 13 P. Le Barny and M. H. Loucheux-Lefebvre: *Biopolymers* 12 (1973) 2831.
- 14 J. Estevez and M. H. Loucheux-Lefebvre: *Biopolymers* 15 (1976) 2101.
- 15 A. Ueno, F. Toda and Y. Iwakura: *Biopolymers* 13 (1974) 1213.
- 16 M. Hatano, T. Enomoto, I. Ito and M. Yoneyama: *Bull. Chem. Soc. Japan* 46 (1973) 3698.
- 17 A. Ueno, T. Ishiguro, F. Toda, K. Uno and Y. Iwakura: *Biopolymers* 14 (1975) 353.
- 18 A. Ueno, M. Nohara, F. Toda, K. Uno and Y. Iwakura: *J. Polymer Sci. Polym. Chem.* 13 (1975) 2751.
- 19 O. Pieroni, G. Montagnoli, A. Fissi, S. Merlino and F. Ciardelli: *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6820.
- 20 O. Pieroni, A. Fissi, S. Merlino and F. Ciardelli: *Israel J. Chem.* 15 (1976/77) 22.
- 21 O. Pieroni, A. Fissi, G. Montagnoli and F. Ciardelli: *Biopolymers* 16 (1977) 1677.
- 22 A. L. Cummings and E. M. Eyring: *Biopolymers* 14 (1975) 2107.
- 23 D. L. Ross and J. Blanc, in "Techniques of Chemistry. Photochromism", Vol. III, G. H. Brown, Ed., Wiley-Interscience, New York 1971, Chapter 5.
- 24 W. J. Deal, B. F. Erlanger and D. Nachmansohn: *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 64 (1969) 1230.
- 25 R. Lovrien: *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 57 (1967) 236.
- 26 H. Rau: *Angew. Chem., Engl. Int. Ed.* 12 (1973) 224.
- 27 V. D. Ermakova, V. D. Arsenov, M. I. Cherkashin and P. P. Kisilitsa: *Russ. Chem. Rev.* 46 (1977) 145.
- 28 G. C. Hampson and J. M. Robertson: *J. Chem. Soc.* (1941) 409.
- 29 M. Goodman and A. Kossoy: *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5010.
- 30 M. Goodman and M. L. Falxa: *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3863.
- 31 J. L. Houben, O. Pieroni, A. Fissi and F. Ciardelli: *Biopolymers* 17 (1978) 799.
- 32 O. Pieroni, J. J. Houben, A. Fissi, P. Costantino and F. Ciardelli: "IUPAC Intern. Symposium on Macromolecules", Florence (Italy) 1980. Preprints, vol. 2, p. 515.
- 33 G. D. Fasman, in «Poly- $\alpha$ -Amino Acids», G. D. Fasman, Ed., Dekker, New York 1967, pp. 544-545.
- 34 A. Ueno, J. Anzai, T. Osa and Y. Kadoma: *Bull. Chem. Soc. Japan* 50 (1977) 2995.
- 35 A. Ueno, J. Anzai, T. Osa and Y. Kadoma: *Bull. Chem. Soc. Japan* 52 (1979) 549.
- 36 B. F. Erlanger: *Ann. Rev. Biochem.* 45 (1976) 267.

## 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.

### Layer Structured Manganese Oxide Hydroxides VI: Recrystallization of Synthetic Buserite and the Influence of Amorphous Silica and Ferric Hydroxide on its Nucleation\*

Rudolf Giovanoli \*\*

Institute of Inorganic Chemistry of the University of Berne

#### Abstract

Crystallinity and morphology of synthetic 10 Å-manganate (buserite) depend a) on the presence or absence of amorphous colloidal silica and co-precipitating amorphous ferric hydroxide, and b) on the ageing under pressure or normal conditions. Experiments have been carried out to age 10 Å-manganate at room temperature up to 14 years and to autoclave Ca-, Cu-, and Mg-buserite up to 200 hours at temperatures from 20 to 100°C. Co-precipitation experiments have been carried out with amorphous silica and ferric hydroxide. Recrystallization leads to an ordering of the structure visible in additional reflections in the electron diffraction and to a crystal growth in one or, in twinned crystals, in two preferred directions. The presence of amorphous silica can entirely suppress 10 Å-manganate nucleation, and z-disordered manganate precipitates. Co-precipitating ferric hydroxide also suppresses 10 Å-manganate nucleation, while previously prepared ferric hydroxide has no influence. This explains the layered texture of deep-sea manganese nodules as an oscillating reaction controlled by depletion and enrichment of the aquatic phase in silica and ferric hydroxide.

#### 1. Introduction

Na-10 Å-manganate (mineral name: Na-buserite) is the product of an oxygenation of freshly prepared  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  in alkaline suspension under rapid  $\text{O}_2$  saturation [1, 2]. The morphology of the resulting crystals has on occasions shown a slight growth along one or more preferred axes (depending on how crystals are twinned). We have therefore aged Na-buserite samples for 14 years in aqueous medium and exposed fresh samples to pressures of 200 atm ( $\text{N}_2$  and air) at temperatures up to 75°C in an autoclave.

10 Å-manganate is the dominant compound in manganese nodules rich in Cu, Ni, Zn and other metal ions. Its main characteristic is the exchange and incorporation of these ions into its lattice [3]. Manganese nodules with 10 Å-manganate exhibit a characteristic layered texture indicating an oscillating precipitation of 10 Å-manganate with intermittent precipitation of z-disordered manganate. It has recently been suggested by

Halbach [4] that the pH depression following the precipitation of 10 Å-manganate may in turn precipitate amorphous silica which could inhibit further buserite formation until the solution is depleted sufficiently of  $\text{SiO}_2$  such that buserite can again nucleate.

In order to investigate the influence of amorphous silica and to compare it with that of amorphous ferric hydroxide we have carried out series of preparations with these compounds.

#### 2. Experimental

Buserite has been prepared according to Wadsley [1, 2]. Thoroughly washed samples were stored under  $\text{H}_2\text{O}$  bidist. at room temperature in 1966. For autoclave experiments, freshly prepared Na-buserite has been saturated with  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  as reported earlier [3, 5]. Ca. 7 g of the wet product were treated in an autoclave of 430 ml volume, in a covered Pt crucible filled with ca. 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bidist., under air and  $\text{N}_2$  (to increase pressure). The treatment with 200 atm at room temperature, 50, 75, and 100°C, respectively, lasted up to 200 h.

For investigating the influence of silica and ferric hydroxide on buserite nucleation, the standard preparation [1, 2] has been used and to the  $\text{Mn}^{2+}$  solution were added immediately before precipitation with NaOH:

- Amorphous silica (as LUDOX LS or HS, with negative surface charge; and LUDOX 130-m, with positive surface charge) to a final concentration of 0.001, 0.01, 0.1, 0.5 and 1-M (calculated as  $\text{SiO}_2$ ).
- $\text{Fe}^{2+}$  (as  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a. MERCK) to a final concentration of 0.001, 0.01, 0.025, 0.05 and 0.1-M.
- Separately prepared, fresh amorphous  $\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in such amounts that the final suspension was 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.16, and 0.24-M (calculated as  $\text{Fe}^{3+}$  from the original amount of ferric nitrate).  $\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  was prepared after Okamoto [6]: 100 ml  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (p.a. MERCK) 0.2-M were adjusted with 2-M  $\text{HNO}_3$  to pH 1. This solution was dropwise added to 500 ml 10-M NaOH (p.a. MERCK) under vigorous stirring at room temperature. The precipitate was washed 5 times with 2 l portions of  $\text{H}_2\text{O}$  bidist. Aliquots of this suspension were subsequently used.

#### 3. Results

##### 3.1 Recrystallization of buserite

14 year old samples of Na-buserite show little indication of crystal growth, but autoclaved Cu-, M- and

\* Received Mai 19, 1980.

\*\* Prof Dr. Rudolf Giovanoli, Laboratory of Electron Microscopy, Institute of Inorganic Chemistry of the University of Berne, 3 Freiestrasse, P.O.B. 140, CH-3000 Berne 9

Ca-buserite crystals grow along one preferred orientation into laths and fibres. The crystals, usually twinned or trillings, exhibit two or three sets of fibrous growth. X-ray diffraction shows a partial transition to 7 Å-manganate (depending on the temperature of the experiment) but most samples were intact in terms of X-ray diffraction. Single crystal electron diffraction patterns show more superstructure reflections and less streaking than in the initial product (fig. 1).

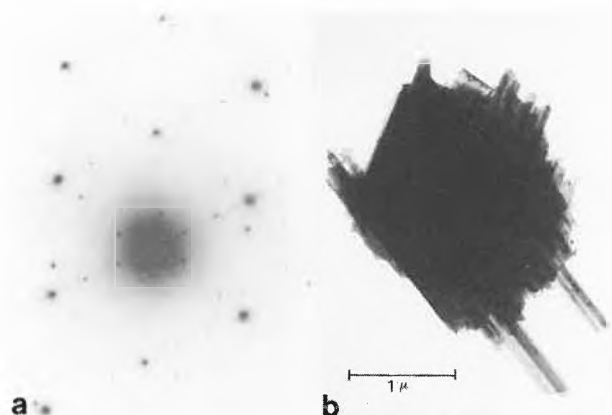


Fig. 1: Autoclaved Ca-buserite (8 h, 75°C, 200 atm)  
a) Selected area electron diffraction  
b) Twinned crystal with laths growing out

### 3.2 Nucleation of buserite in the presence of silica and $\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$\text{Fe}^{2+}$  ions added immediately prior to oxygenation prevent entirely the nucleation of buserite at a concentration of 0.1-M. 0.05-M results in thinner platelets

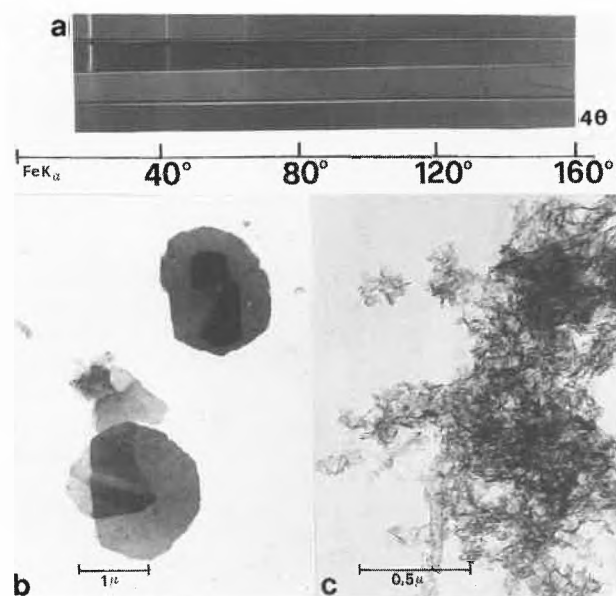


Fig. 2: Influence of co-precipitating  $\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  on buserite nucleation  
a) X-ray powder patterns for  $[\text{Fe}^{2+}]$  0.001, 0.01, 0.05 and 0.1-M  
b) Typical morphology up to 0.01-M  $[\text{Fe}^{2+}]$   
c) Product from  $[\text{Fe}^{2+}]$  0.05-M

(broader X-ray lines); i. e. nucleation and growth of buserite are inhibited but not quite suppressed. (fig. 2).  $\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  if prepared separately has, however, up to 0.24-M no visible effect. Products, in this series, were mixtures of Na-buserite and amorphous ferric hydroxide.

Amorphous silica also inhibits nucleation of buserite, from 1-M with negatively charged silica particles, and from 0.5-M with positively charged silica (fig. 3).

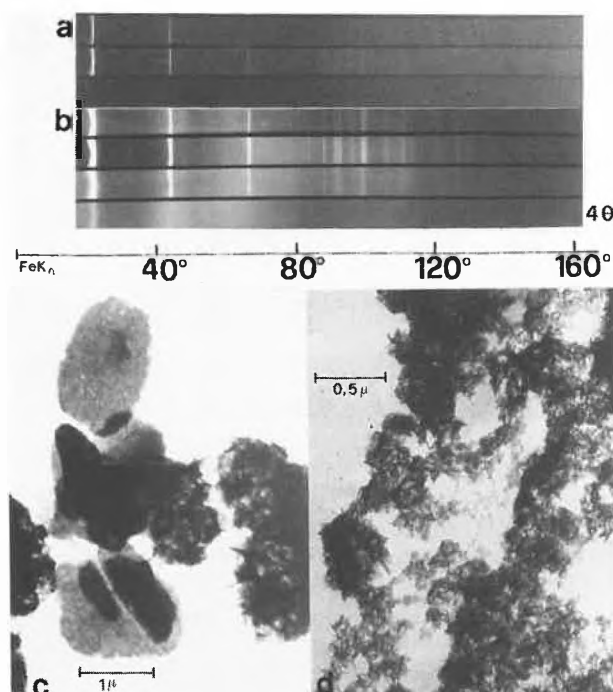


Fig. 3: Influence of colloidal silica on buserite nucleation  
a) Silica with negative surface charge. X-ray diffraction patterns of products with 0.1, 0.5 and 1-M  $\text{SiO}_2$   
b) Silica with positive surface charge. X-ray patterns of products with 0.001, 0.005, 0.05 and 0.5-M  $\text{SiO}_2$   
c) Product with 0.5-M  $\text{SiO}_2$  (positive surface charge). Buserite platelets still present  
d) Product with 1-M  $\text{SiO}_2$  (negative charge). z-disordered manganate intimately mixed with silica. Buserite formation is blocked

## 4. Discussion

Our results illustrate two influences: Buserite particles tend to grow with time, but their nucleation and growth may be suppressed under certain conditions. Higher pressures favour recrystallization; presence of amorphous silica inhibits nucleation. Co-precipitating ferric hydroxide also suppresses buserite formation but already existing ferric hydroxide has no influence. Recrystallisation is accompanied by structural rearrangement. If nucleation and growth are suppressed, z-disordered manganate forms and the well-known intimate mixtures of that manganate with silica and ferric hydroxide precipitate: These mixtures are the inter-layer bands of low reflectance in manganese nodules,

separating the high reflectance bands consisting of crystalline 10 Å-manganate.

This confirms the hypothesis of *Halbach* [4] that the oscillating precipitation of 10 Å-manganate and z-disordered manganate is caused by enrichment and depletion of the growth solution with silica and possibly other constituents. It also confirms that pore solutions (interstitial water) in the sediments furnish the material from which the layered manganese nodules grow.

The author is grateful to Miss *E. Ettinger* and Mrs. *Chr. Zahnd* for laboratory and other work, and to the Swiss National Fund for financial support.

### Literature

- 1 *A. D. Wadsley*: J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950) 1782.
- 2 *R. Giovanoli, E. Stähli and W. Feitknecht*: Helv. Chim. Acta 53 (1970) 209.
- 3 *R. Giovanoli and R. Brüttsch*: Chimia 33 (1979) 372.
- 4 *P. Halbach and M. Özkara*: Geol. Rundschau 69 (1980) in press.
- 5 *R. Giovanoli, P. Bürki, M. Giuffredi and W. Stumm*: Chimia 29 (1975) 517.
- 6 *S. Okamoto, H. Sekizawa and S. I. Okamoto*, in: Reactivity of Solids. Proc. 7th IS RS Bristol July 1972. Chapman & Hall, London 1972, p. 341.

## Vortragsreferate

### Chemische Gesellschaft Fribourg

15. Januar 1980

PD Dr. *Klaus Müller*, Laboratorium für Organische Chemie der ETHZ, Universitätstrasse 16, 8092 Zürich

#### Aspekte der Molekül- und Elektronenstruktur aliphatischer Enamine

Neuere theoretische und experimentelle Arbeiten legen nahe, das aliphatische Enamine generell nichtplanare Gleichgewichtsstrukturen mit unterschiedlich ausgeprägter Pyramidalität am Stickstoffatom und Verdrillung um die CN-Bindung bevorzugen (Abb. 1). So lässt sich für das unsubstituierte Vinylamin eine

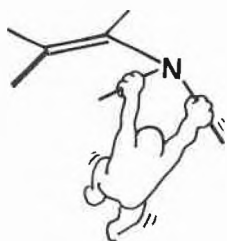


Abb. 1: Aliphatische Enamine bevorzugen nichtplanare Gleichgewichtskonfigurationen.

nichtplanare Gleichgewichtskonfiguration anhand des Mikrowellenspektrums [1] durch kombinierte Anwendung des nichtempirischen PRDDO SCF Verfahrens und der Methode flexibler Bewegungsmodelle belegen [2, 3]. In dieser Konfiguration ist die pyramidale Aminogruppe so um die CN-Bindung gedreht, dass die NH-Bindung syn zur CC-Doppelbindung weniger aus der CCN-Ebene ragt als die andere NH-Bindung. Ähnliche Verhältnisse liegen bei aliphatischen Enaminen vor. Dies wird durch röntgenographische Untersuchungen kristalliner Enamin-Derivate in eindrucksvoller Weise dokumentiert [4]. Hier zeichnen sich die Enamine mit Piperidin oder Morpholin durch hohe Pyramidalität der Aminogruppe und weitgehende Verdrillung um die CN-Bindung aus (Abb. 2). Die Tendenz zur Ausbildung einer pyramidalen Stickstoffkonfiguration ist bei entsprechenden Pyrrolidin-Derivaten deutlich abgeschwächt. Für einfache alkylierte Vinylamine ergeben Modellrechnungen mit dem

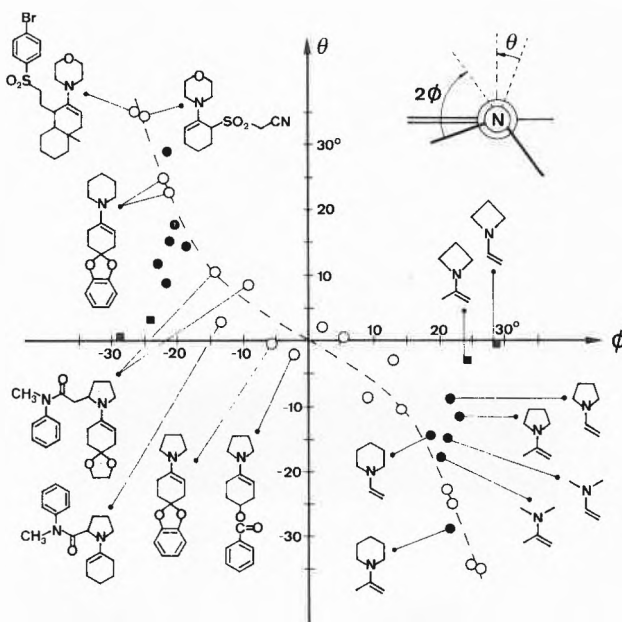


Abb. 2:  $(\Phi, \theta)$ -Wertepaare für die Pyramidalität und Rotation der Aminogruppe in aliphatischen Enaminen aus röntgenographisch ermittelten Strukturdaten [4] (O) und PRDDO SCF Modellrechnungen (● ■).

PRDDO SCF Verfahren ein ähnliches Bild. Zwar überschätzt dieses Modell die Stickstoff-Pyramidalität in Aminen. Dennoch fügen sich die berechneten  $(\Phi, \theta)$ -Wertepaare für die Pyramidalität und Rotation der Aminogruppe in ungesättigten Pyrrolidin-, Piperidin- und N,N-Dimethylamin-Derivaten zwanglos zur experimentell ermittelten Punkteschar (Abb. 2). Bemerkenswert ist die modellmässig vorausgesagte Sonderstellung alkyliert substituierter Azetidine mit stark pyramidaler, aber kaum um die CN-Bindung gedrehter Aminogruppe.

Photoelektronen(PE)-spektroskopische Untersuchungen [5] einer Reihe alkenylsubstituierter cyclischer Amine (Abb. 3) gewähren Einblick in Zusammenhänge zwischen Molekül- und Elektronenstruktur aliphatischer Enamine. Ihre PE-Spektren zeigen jeweils

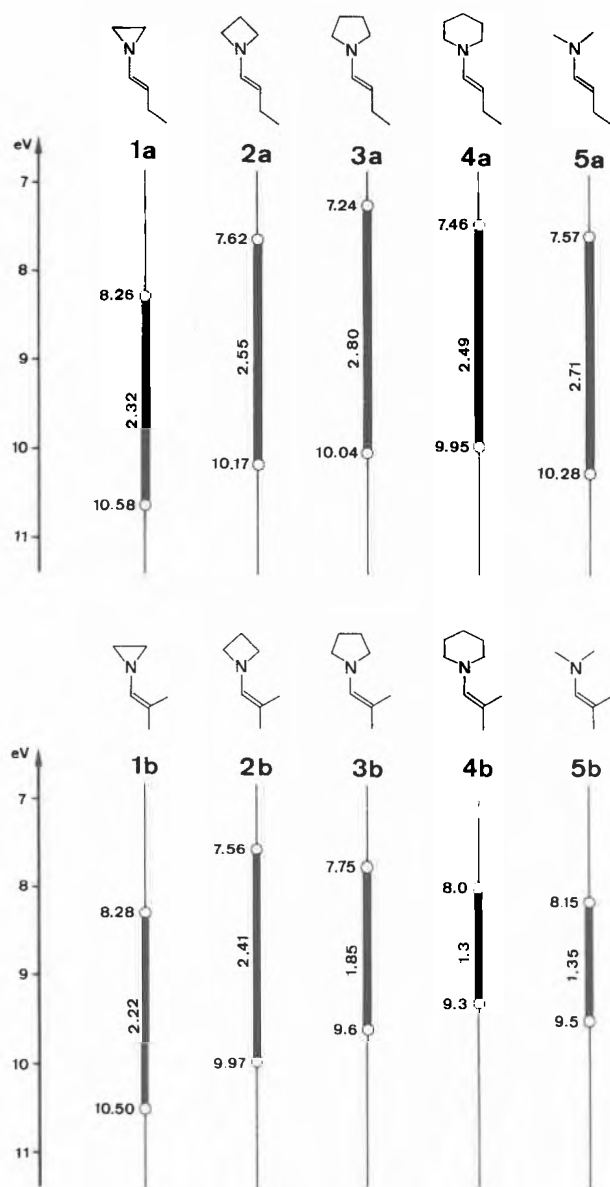


Abb. 3: Korrelation der ersten beiden vertikalen Ionisationspotentiale der Enamine 1a-5a und 1b-5b.

zwei Ionisationsbanden im Bereich von 7-11 eV, die deutlich von den sich überlappenden  $\sigma$ -Ionisationsbanden oberhalb 11 eV getrennt sind (vgl. Abb. 4). Die Lage des ersten Ionisationspotentials  $IP_1$  sowie die Differenz  $\Delta IP_{12}$  zwischen erstem und zweitem Ionisationspotential dürfen in grober Vereinfachung als Mass für die Kopplung zwischen dem nichtbindenden Stickstoff-Elektronenpaar und den  $\pi$ -Elektronen der CC-Doppelbindung dienen, denn mit Ausnahme von Aziridin besitzen die den Enaminen in Abb. 3 zugrunde liegenden sekundären Amine sehr ähnliche Ionisationsenergien [6]. Die PE-Spektren der *trans*-Butenylamine 3a-5a unterscheiden sich deutlich von denen der Isobutenylamine 3b-5b. Dies ist in Abb. 4 prototypisch am Beispiel der Pyrrolidin-Derivate 3a und 3b gezeigt. Die erhöhte Lage von  $IP_1$ , die stark reduzierte Differenz  $\Delta IP_{12}$  sowie die markante Verbreiterung der ersten beiden IP-Banden im PE-Spektrum von 3b relativ zu 3a sind Indikatoren einer weitgehenden, durch sterische Behinderung der Alkylgruppen erzwungenen Verdrillung des Enaminfragmentes um die CN-Bindung. Theoretische Konformationsanalyse an vereinfachten

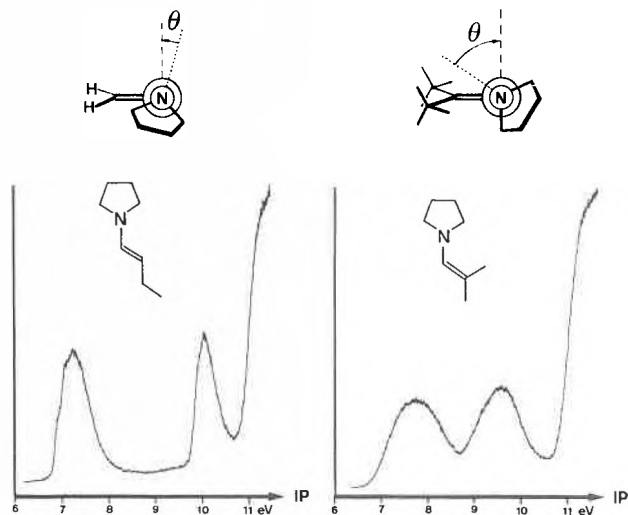


Abb. 4: He(I)-Photoelektronenspektren der Enamine 3a und 3b; bevorzugte Konformationen gemäss PRDDO SCF Modellrechnungen.

Strukturmodellen (Berechnung von PRDDO SCF Energieprofilen für starre Rotationen der Aminogruppen in Vinyl- und Isobutenylaminen) ergeben für Enamine vom Typ 3-5 dramatische Verschiebungen der konformationellen Energieminima von  $\theta \sim -10^\circ$  nach  $\theta \sim 60^\circ$  beim Ersatz der Vinyl- durch die sperrige Isobutenylgruppe. In einer solchen Modellbehandlung nehmen die entsprechenden Azetidin-Derivate wiederum eine Sonderstellung ein. So wird für das N-Isobutenylazetidin nur eine vergleichsweise geringfügige Rotation der Aminogruppe um  $\theta \sim 25^\circ$  vorausgesagt. Die sterische Behinderung durch die *cis*-ständige Methylgruppe ist hier weniger akut als in den Enaminen 3b-5b. Auf eine solche Sonderstellung der Azetidgruppe ist bereits früher [7] anhand UV-spektroskopischer Befunde für  $\alpha$ -Amino-dihydranaphthalin-Derivate hingewiesen worden. Sie wird durch den Vergleich der PE-spektroskopischen Daten in Abb. 3 besonders deutlich. In der Reihe der (sterisch ungehinderten) *trans*-Butenylamine 2a-5a zeigt das Pyrrolidin-Derivat die stärkste ( $n,\pi$ )-Kopplung. In der Reihe der (sterisch gehinderten) Isobutenylamine 2b-5b dagegen übernimmt das Azetidin-Derivat diese Rolle. Die Abgrenzung einer möglichen präparativen Nutzung dieses Sachverhaltes ist Gegenstand laufender experimenteller Untersuchungen.

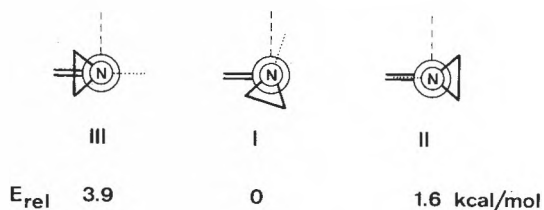


Abb. 5: PRDDO-berechnete Relativenergien für die drei Konformeren des N-Vinylaziridins;  $\theta = -8.5^\circ$  in Konformation I.

Für N-Vinylaziridin 1 sagt das PRDDO SCF Verfahren drei mögliche Konformationen voraus, deren stabilste nicht die *trans*-bisektische Anordnung II [8], sondern die für ungespannte Enamine charakteristische Struktur I besitzt (Abb. 5). Diese Voraussage wird durch eine vergleichende PE-spektroskopische Analyse gestützt. Danach bevorzugen 1, 1a sowie *cis*- und *trans*-Propenylaziridin in der Gasphase in unterschiedlichem Masse Konformationen vom Typ I, während bei 1b ein ausgewogenes Konformerengemisch aus I und II vorliegt. Autoreferat

## Literaturverzeichnis

- 1 F.J.Lovas, F.O.Clark, E.Tiemann: J. Chem. Phys. 62 (1975) 1925.
- 2 K.Müller und L.D.Brown: Helv. Chim. Acta 61 (1978) 1407.
- 3 R.Meyer: Helv. Chim. Acta 61 (1978) 1418.
- 4 K.L.Brown, L.Damm, J.D.Dunitz, A.Eschenmoser und R.Hobi: Helv. Chim. Acta 61 (1978) 3108.
- 5 K.Müller und F.Previdoli: noch unveröffentlicht; F.Previdoli: Diss. ETH Zürich, erscheint voraussichtlich 1980.
- 6 D.H.Aue, H.M.Webb und M.T.Bowers: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 311; P.D.Mollere, K.N.Houk: J. Amer. Chem. Soc. 99 (1977) 3226.
- 7 F.A.Van der Vlugt, J.W.Verhoeven und U.K.Pandit: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 89 (1970) 1258.
- 8 G.Collet und G.Leroy: J. Chim. Phys. 71 (1974) 1033.

## Berner Chemische Gesellschaft

7. Mai 1980

Dr. Godefridus I. Tesser, Laboratorium voor org. Chemie. NL-6525 ED Nijmegen

## Semisynthese von Proteinen

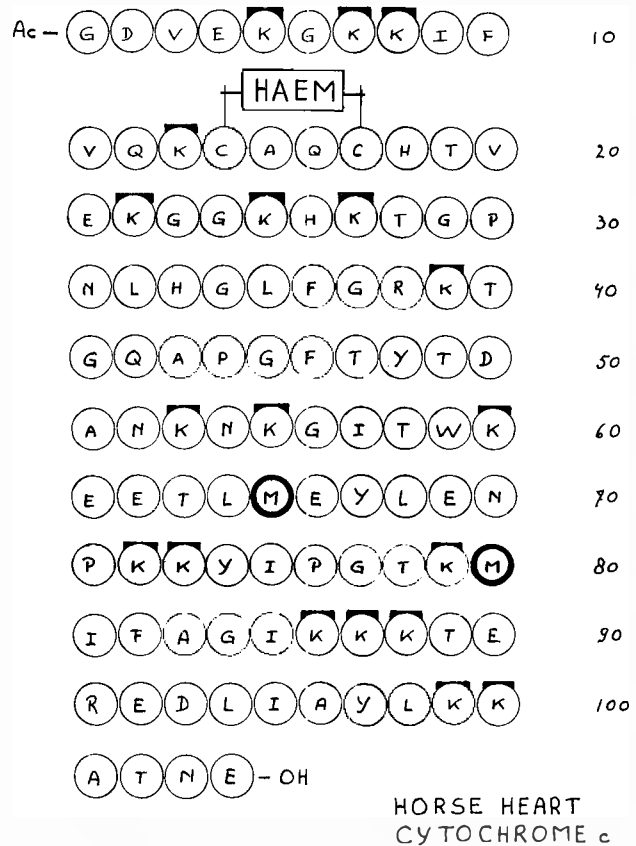
Unter Semisynthese einer Verbindung könnte man verstehen: die Synthese einer Hybride, die zusammengestellt ist aus Fragmenten, die man nicht nur durch organisch chemische Synthese erhalten hat, sondern auch aus der Natur isoliert. Das Produkt einer Semisynthese muss, dem Namen nach, die Fragmente in kovalenter Bindung und nicht als Komplex enthalten. Obwohl das Ziel unserer Untersuchungen die Semisynthese von Proteinen ist, kann augenblicklich nur über Cytochrom c Analoge berichtet werden. Die Analoge sind alle vom Cytochrom c aus Pferdeherz abgeleitet.

Pferdeherz-Cytochrom c enthält 104 Aminosäuren; 20% davon stellen basische Aminosäurereste dar: 19 Lysyl- und 2 Arginylreste verleihen der Verbindung einen basischen Charakter, weil eine kleinere Anzahl von sauren Gruppen (die Seitenketten von Asparaginsäure und Glutaminsäure), insgesamt 12, zur Neutralisierung nicht ausreicht. Zwei Cysteinreste tragen eine Porphyringruppe, die ein Eisenatom cheliert, das in der Oxydationszahl 2+ oder 3+ vorliegen kann. Die biochemische Funktion ist mit diesem Übergang gegeben: Cytochrom c hat die Rolle eines Elektronüberträgers in der Atmungskette.

Das Molekül hat eine sehr stabile quaternäre Struktur, die, nachdem eine Denaturation statt gefunden hat, leicht wieder zurückgebildet wird. Weil dieses mini-Protein gute Kristallisationseigenschaften hat, ist auch die dreidimensionale Struktur aufklärung durch Röntgenanalyse gemacht worden.

Die feste Ordnung, die in dieser Verbindung vorliegt, wird durch das zentrale Hämsystem verursacht. Viele aliphatische Seitenketten und aromatische Ringe bilden mit den Porphyrin-System ein hydrophobes Gebiet, das die Grundlage der Struktur darstellt. Diese Struktur wird weiter durch gegenseitige Anziehung und Abstossung der Polaren, an der Aussenseite liegenden geladenen Gruppen befestigt. Cytochrom c enthält ein Eisenatom in 6zähliger Chelierung: das Porphyrin tritt hierbei als 4zähliger Ligand auf, der fünfte Ligand ist der Imidazolrest des Histidins (18) und das Schwefelatom von Methionin (80) fungiert als der sechste. Die letztere Bindung ist sehr strukturempfindlich, ist sehr wichtig bezüglich der biologischen Aktivität, erweist sich als «low-spin» und lässt sich durch ein «charge-transfer» Band im fernen Ultrarot (695 nm) erkennen.

Auf Grund der Beteiligung von Seitenketten aus dem ganzen Molekül beim Aufbau der quaternären Struktur, wundert man sich nicht, dass auch zwei, nicht zu stark derivatisierten Bruch-



teile dieses Moleküls, der nativen Struktur sehr ähnliche Komplexe ausbilden können. Ein Sonderfall dieser Komplexbildung ermöglicht die Reaktion von Corradin und Harbury [1]. Wenn man Cytochrom c einer begrenzten Bromcyan-spaltung unterzieht, kann man neben anderen Produkten, die Fragmente (1-65) und (66-104) isolieren. Diese beiden Fragmente ergeben einen Komplex, wenn man das Gemisch zur Ferro-Hämform reduziert. In diesem Komplex ist der C-terminale Homoserinlactonring (65) dem N-Terminus vom (66-104)-Fragment so nahe, dass eine Aminolyse stattfindet. Wenn man die Fragmente vorher reinigt, verläuft die Reaktion quantitativ: es bildet sich spontan [Hse<sup>65</sup>]-Cytochrom c [2].

Weil ein Homoserinlactonring eine sehr schwache Carboxylaktivierung darstellt, und andererseits die Reaktion in sehr hoher Ausbeute verläuft, muss die Begegnung der beiden reagierenden Gruppen im Komplex eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit haben. Dieses Phänomen wird mit Konformationssteuerung oder ‚conformation direction‘ bezeichnet.

Wenn man den Bromcyanabbau mit einem N-geschützten Cytochrom c Derivat ganz durchführt, kann man ein C-terminales Tetracosapeptidderivat isolieren. Hierin sind die ε-Aminogruppen besetzt und die N-terminale α-Aminogruppe ist frei. Diese Verbindung ist ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Synthese von vielen analog gebauten Nonatriacontapeptiden (66-104), die man in der Corradin und Harbury Reaktion verwenden könnte. Zu diesem Zweck wurde eine Serie von neun Tetradecapeptid-Derivaten dargestellt. Diese Mittelsequenz enthält drei Lysylreste (72, 73 und 79) und zwei Tyrosylreste (67 und 74). Die drei Lysylreste wurden permutativ als N<sup>6</sup>-Acetyllysylreste eingeführt [3]. Beabsichtigt wurde dabei die Abänderung der Totalladung und somit des Dipolmoments des ganzen Moleküls, nebst der damit verbundenen Haftbereitschaft an der Reduktase und an der Oxydase, zwischen denen Cytochrom c zu pendeln hat. Die beiden Tyrosylreste wurden durch Leucylreste

ersetzt, um die Bedeutung dieser Aminosäuren als Aromate beim Elektronentransport studieren zu können.

Die biologische Aktivität vom ersten Analogon, [Hse<sup>65</sup>]-Cytochrom c, ist vom nativen Cytochrom c nicht zu unterscheiden.

Die Verwandtschaft geht sowohl aus Experimenten mit Cytochrom c-Reduktase als aus denen mit Cytochrom c-Oxydase hervor. In der ersten Reaktion ist das Übertragen eines Elektrons auf Cytochrom c nicht geschwindigkeitsbestimmend. (Die Reduktase entspricht mehreren Enzymen.) In der zweiten Reaktion ist die Sauerstoffreduktion abhängig vom Angebot der Cytochrom c-Elektronen. Sie ist somit sehr geeignet für einen Vergleich zwischen dem Naturprodukt und einem Analogon.

Da die Art der Abänderung, formell der Austausch von CH<sub>3</sub>-S- gegen HO- in einer periferen Lage, in einer Aktivitätsbestimmung nicht nach zu weisen ist, stellt auch für die Aktivitätsbestimmung anderer Analogon das Homoserin enthaltende Derivat eine gute Bezugssubstanz dar, weil alle Produkte dieser Strategie Homoserin an der Stelle 65 tragen. Ansteigender Acetylierungsgrad der Lysylreste 72, 73 und 79 hemmt in Verarmung von Sauerstoff in zunehmendem Masse. Die Folgerung liegt somit nahe, dass die Oxydase das Cytochrom c in der Tat durch diese positiven Ladungen bindet. Dabei erscheinen die Reste 72 und 73 wichtiger als der an der Stelle 79 [3].

Beim [Hse<sup>65</sup>]-Cytochrom c werden erst im 360 Mc-NMR-Spektrofotometer kleine Unterschiede zum Naturprodukt erkenntlich. Der neu eingeführte Homoserinrest verursacht eine kleine Abänderung der Trp<sup>59</sup>-Signale. Da Trp<sup>59</sup> und Tyr<sup>74</sup> einander anähern, ist auch eine kleine Verschiebung der Tyr<sup>74</sup>-Signale zu erkennen. *Bosswell* [4] erklärt das mit der Annahme, dass die Tyr<sup>74</sup>-Hydroxylgruppe von der Carboxylgruppe der Glutaminsäure-66 weniger stark beeinflusst wird, wenn es einen polaren Homoserinrest in der direkten Umgebung gibt. Das NMR-Spektrum beweist auch, dass die Lage des am Eisen ligierten Met<sup>80</sup>-Schwefels und die der zugehörigen δ-Methylgruppe sich im [Hse<sup>65</sup>]-Cytochrom c nicht geändert hat. Dasselbe gilt für die Methin-Protonen des Hämrests und folglich für den hydrophoben Kern des ganzen Moleküls.

Viel stärker ausgeprägt sind die Abänderungen, die man findet nach Austausch von Tyr<sup>74</sup> durch Leucin. Die biologische Aktivität ändert sich deutlich und ist vergleichbar mit der vom Analogon mit N<sup>6</sup>-Acetyllysine in Pos. 72 (K<sub>M</sub> 2x grösser, V<sub>max</sub> 25% grösser). Im NMR-Spektrum ist bei Abwesenheit des Tyr<sup>74</sup> eine Verschiebung der Trp<sup>59</sup>-Signale nach höherem Feld erkennbar. Die δ-Methylgruppe des Ile<sup>57</sup>, die man normalerweise - wegen Abschirmung durch die aromatische Seitenkette von Tyr<sup>74</sup> - bei sehr hohem Feld (-0,45 ppm) findet, ist dem Austausch zufolge um 0,66 ppm nach +0,22 ppm verschoben.

Auch hier ist die Lage des Met<sup>80</sup>-Schwefels sowie die des Hämrests unverändert geblieben, so dass man das ganze Molekül als ein stabiles Gerüst auffassen kann, in dem man mit einer gewissen Freiheit Änderungen anbringen darf. Autoreferat

#### References

- 1 *G. Corradin and H. A. Harbury*: Biochem. Biophys. Res. Commun. 61 (1974) 1400-1406.
- 2 *P. J. Boon, G. I. Tesser and R. J. F. Nivard*: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 76 (1979) 61-65.
- 3 *P. J. Boon, A. J. M. Van Raay, G. I. Tesser and R. J. F. Nivard*: FEBS Letters 108 (1979) 131-135.
- 4 *A. P. Bosswell, G. R. Moore, R. J. P. Williams, C. J. A. Wallace, P. J. Boon, R. J. F. Nivard and G. I. Tesser*: Eur. J. Biochemistry, in press.

#### Chemische Gesellschaft Zürich

4. Juni 1980

Prof. Dr. *Harold W. Kroto*, School of Molecular Sciences, University of Sussex, Falmer, Brighton, U.K.

#### The Detection of Unstable Species using Microwave, Photoelectron and Radioastronomy Techniques

The main aim of this research programme has been the application of microwave and photoelectron techniques to the study of new unstable molecules. In particular, efficient methods of producing them have been developed with a view to using them as intermediates in synthesis and other chemical problems. The species studied tend to polymerise due to the instability of the multiply bonded groups they contain.

The work has been extremely successful in achieving these aims. In particular, the synergistic effect of combining two experimentally complementary techniques to attack chemical problems (in this case Microwave and Photoelectron spectroscopy) has been very effectively demonstrated.

Microwave spectroscopy has traditionally been a most powerful technique for studying molecular parameters particularly structural ones. Perhaps the most important contribution has been the demonstration that it is also a powerful technique for tackling problems of major chemical significance.

Generally applicable and efficient paths have been developed for the production of several classes of new unstable molecules: Thioaldehydes, Thioketones, Thioketenes and Selenoaldehydes (>C=S, >C=C=S, >C=Se); Phosphaalkenes and Phosphaalkynes (>C=P, -C≡P); Sulphidoborons (-B=S); Polyacetylenes (-C≡C)<sub>n</sub>.

Several of the new molecules produced are of interstellar importance. On the basis of our laboratory measurements and in collaboration with NRC astronomers we have detected HC<sub>5</sub>N, HC<sub>7</sub>N and HC<sub>9</sub>N in interstellar space. These discoveries show that the interstellar clouds out of which stars and planets—such as the earth—form, contain complex and chemically energetic molecules. Summarized by the author

# Praxis, Technik

## Constituent and Component Measurements and Calculations of the Vapour/Liquid Equilibrium of the Ternary System Carbon Dioxide-Ammonia-Water under Urea Synthesis Conditions



W. Durisch \*  
Delft University of Technology



S. M. Lemkowitz \*



P. J. van den Berg \*

### Abstract

A new calculation method is presented for the calculation of the constituent and component composition of the liquid and co-existing gaseous phase of the ternary system carbon dioxide-ammonia-water at thermodynamic equilibrium under urea synthesis conditions. Approximation equations for the equilibrium constants of the physical (heterogeneous) and chemical (homogeneous) equilibria are given. Calculations were performed within the temperature range of 160 to 180°C and within the pressure range of 70 to 145 bar at  $L = 2$  and  $-0.6 \leq W \leq 0$ . Comparisons of calculated and experimentally found data are presented and discussed as well as new transformation equations for the calculation of the component composition of the phases in question.

### Introduction

Knowledge of the constituent and component composition of the liquid and co-existing gaseous phase of the system carbon dioxide-ammonia-water at thermodynamic equilibrium at high temperature (160 to 220°C) and under high pressure (50 to 250 bar) is extremely important for the industrial synthesis of urea from ammonia and carbon dioxide. In spite of this importance only a few authors, namely *Bolotov* et al. [1-5], *Kawasumi* [6-10], *Rathgeb* [11], *Buck* et al. [12-15] and *Durisch* et al. [16-22] published experimental data concerning the composition and the equilibrium pressure of this two-phase system in the above-

mentioned temperature and pressure range. The most important reasons for this dearth of experimental data are the great experimental difficulties caused by the high temperature and pressure, the corrosiveness of the liquid phase and the tendency of the gas samples to solidify upon cooling. Another problem is the extremely difficult chemical analysis of the liquid and gaseous samples.

The calculation of the composition of the liquid and co-existing gaseous phase is strongly complicated by the occurrence of chemical (homogeneous) equilibria and by the occurrence of temperatures higher than the critical temperature of carbon dioxide and ammonia. The first reasonable attempt to perform such calculations was done by *Efremova* et al. [23]. However, according to their model, the liquid phase contains no molecular (free) carbon dioxide and the water concentration in the gaseous phase was neglected, since it amounts to only a few mole percent. These shortcomings were overcome by *Lemkowitz* et al. [24-27]. These authors postulate three physical equilibria between the liquid and co-existing gaseous phase and two chemical equilibria in the liquid phase. Their model, however, can neither calculate the biuret concentration in the liquid phase nor the urea and isocyanic acid concentrations in the gaseous phase.

The purpose of this article is to describe a new thermodynamically consistent calculation method for the calculation of the constituent composition of the liquid

\* Laboratory of Chemical Technology, Delft University of Technology, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, The Netherlands.

and co-existing gaseous phase of the ternary system carbon dioxide-ammonia-water. This method includes biuret in the liquid phase as well as urea and isocyanic acid in the gaseous phase. The thermodynamic background of this calculation method is not dealt with here, the reader being referred to a recently published article of *Durisch et al.* [22]. The present article also presents the relations (transformation equations) between the actual constituent concentrations and the concentrations of the components carbon dioxide, ammonia and water.

### The vapour/liquid system

To describe the vapour/liquid system dealt with here a heat conducting (diathermic) cylinder which initially contains  $n_1$  moles of carbon dioxide,  $n_2$  moles of ammonia and  $n_3$  moles of water is considered. The cylinder is closed with a diathermic movable piston. Both cylinder and piston are in thermal contact with a heat reservoir. It is assumed that at certain initial values of the pressure and temperature in the cylinder, the above-mentioned three chemical substances form a gaseous mixture containing only these three substances. Now the temperature and pressure are changed so that this gaseous mixture partially condenses (liquefies). It is assumed that in the condensed liquid phase the substances ammonium carbamate ( $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ ), urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) and biuret ( $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$ ) are formed by chemical reactions. Furthermore it is assumed that a small amount of the urea formed in this liquid evaporates into the co-existing gaseous phase, where it partially dissociates to ammonia and isocyanic acid ( $\text{HNCO}$ ). After a sufficiently long time the properties of the thus obtained vapour/liquid system no longer change with time: the system is then at thermodynamic equilibrium. A schematic representation of a section along the phase boundary surface is shown in Fig. 1.

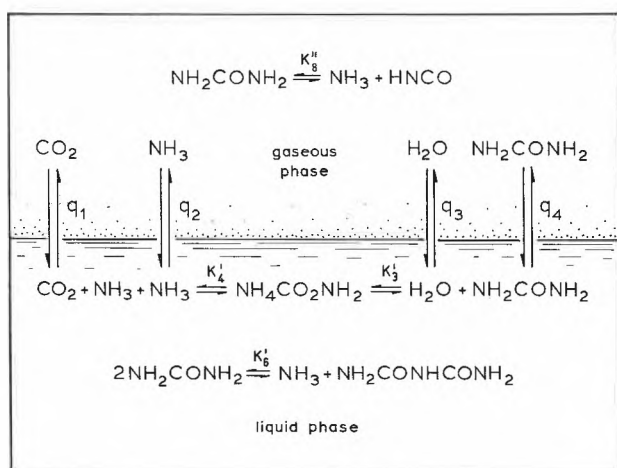


Fig. 1: Schematic representation of a section along the interface between the gaseous and liquid phase of the vapour/liquid system.

According to Fig. 1 the two-phase system contains seven chemical substances (constituents), namely carbon dioxide, ammonia, water, urea, ammonium carbamate, biuret and isocyanic acid. The concentrations (mole fractions) of these constituents are denoted, respectively by  $x_1$  to  $x_7$  in the liquid phase and by  $y_1$  to  $y_7$  in the gaseous phase (this notation will be used in the next section). Note that the mole fraction  $x_7$  of isocyanic acid in the liquid phase and the mole fractions  $y_5$  and  $y_6$  of ammonium carbamate and biuret in the gaseous phase are assumed to be zero. For this reason only four and not seven physical (heterogeneous) equilibria occur. The equilibrium constants of these four physical equilibria (which will be discussed in the next section) are denoted by  $q_1$  to  $q_4$  (see Fig. 1). Concerning the chemical (homogeneous) equilibria, it is seen in Fig. 1 that three chemical equilibria occur in the liquid phase and one chemical equilibrium in the gaseous phase. The corresponding equilibrium constants of these equilibria are denoted by  $K_3'$ ,  $K_4'$ ,  $K_6'$  and  $K_8''$  (see Fig. 1). These constants will also be discussed in the next section.

Furthermore, in urea technology it is customary to characterize the composition of the above-mentioned initial mixture of carbon dioxide, ammonia and water by the molar ammonia to carbon dioxide ratio,  $L$ , i.e.,  $L = n_2/n_1$ , and the molar water to carbon dioxide ratio,  $W$ , i.e.,  $W = n_3/n_1$ . Note that if, in addition to carbon dioxide, ammonia and water, the initial mixture also contains  $n_4$  moles of urea and  $n_5$  moles of ammonium carbamate, then  $L$  and  $W$  are expressed as:  $L = (n_2 + 2n_4 + 2n_5)/(n_1 + n_4 + n_5)$  and  $W = (n_3 - n_4)/(n_1 + n_4 + n_5)$ . It then follows that if in the initial mixture the number of moles of urea,  $n_4$ , is greater than the number of moles of water,  $n_3$ , then  $W$  is negative.

### The equilibrium constants

The equilibrium constants  $q_1$  to  $q_4$  of the heterogeneous equilibria and the equilibrium constants  $K_3'$ ,  $K_4'$ ,  $K_6'$  and  $K_8''$  of the homogeneous equilibria (see Fig. 1) are defined in this work as follows:

$$\begin{aligned}
 q_1 &= y_1/x_1 & (1) \\
 q_2 &= y_2/x_2 & (2) \\
 q_3 &= y_3/x_3 & (3) \\
 q_4 &= y_4/x_4 & (4) \\
 K_3' &= x_3x_4/x_5 & (5) \\
 K_4' &= x_5/(x_1x_2^2) & (6) \\
 K_6' &= x_2x_6/x_4^2 & (7) \\
 K_8'' &= y_2y_7/y_4 & (8)
 \end{aligned}$$

Note that all these equilibrium constants are defined by means of mole fractions. Therefore, strictly speaking, each equilibrium constant  $q_1$  to  $q_4$  is a function of pressure, temperature and all mole fractions  $x_1$  to  $x_7$  and  $y_1$  to  $y_7$ , and the equilibrium constants  $K_3'$ ,  $K_4'$  and  $K_6'$  depend on pressure, temperature and all mole fractions  $x_1$  to  $x_7$ .  $K_8''$  depends on pressure, tempera-

ture and all mole fractions  $y_1$  to  $y_7$ . On the basis of certain simplifying assumptions, which are formulated in [16], all the above-mentioned equilibrium constants depend only on pressure and temperature. For a real multi-component system, of course, all these equilibrium constants depend on pressure and temperature only, if all concentrations  $x_1$  to  $x_7$  and  $y_1$  to  $y_7$  are constant. However, if the equilibrium constants are only weakly dependent on the concentrations (at constant pressure and temperature), then the equilibrium constants can be approximated by a function dependent on pressure and temperature only, at least around a fixed concentration point ( $x_{10} \dots x_{70}, y_{10} \dots y_{70}$ ). How large the range around this point is, in which such an approximation is permissible, depends on the nature of the multi-component system under consideration and the maximum acceptable deviation between the approximated and the true value of the equilibrium constants. The statements presented here can only be checked by comparing approximated equilibrium constants with very accurately measured ones.

For the ternary system carbon dioxide-ammonia-water the approximation equations for the equilibrium constants  $q_1$  to  $K_8^g$  were found to be:

$$q_1 = p^{-1} \exp(43.32522 - 3803.22/T + 0.0019688T - 4.61441nT + 0.345778p/T + 460.42p/T^2) \quad (9)$$

$$q_2 = p^{-1} \exp(55.57294 - 5121.96/T + 0.0019980T - 6.50331nT - 0.924275p/T + 544.84p/T^2) \quad (10)$$

$$q_3 = p^{-1} \exp(60.17097 - 10114.7/T + 0.0005818T - 5.75561nT - 0.860317p/T + 714.75p/T^2) \quad (11)$$

$$q_4 = p^{-1} \exp(167.6540 - 15636.0/T + 0.0093358T - 22.9241nT - 0.607100p/T + 1515.3p/T^2) \quad (12)$$

$$K_3^g = \exp(12.600175 - 2685.24/T - 1.21791nT - 0.05038p/T) \quad (13)$$

$$K_4^g = \exp(-71.20722 + 12896.3/T + 7.75041nT + 0.22960p/T) \quad (14)$$

$$K_5^g = \exp(-8.187559 - 4152.00/T + 1.81201nT + 0.00361p/T) \quad (15)$$

$$K_8^g = p^{-1} \exp(-13.920512 - 5728.264/T - 0.00436085T + 5.347861nT - 0.654756p/T + 811.161p/T^2) \quad (16)$$

For a detailed discussion of the calculation method and the estimation of the numerical values contained in the equations (9) to (16) the reader is referred to [16]. For the physical meaning of these numerical values the reader is also referred to [16]. It should be mentioned that some of these numerical values differ from those reported in [16]. This difference is due to a new fit of these values to the measurements presented by *Durisch* [16]. In this new fit the experimentally found azeotropic pressures of *Lemkowitz* [26] were no longer imposed as boundary condition, as was done in [16]. Furthermore, in this new fit the least squares fitting technique concerning the measured equilibrium constants was supplemented by direct comparison of measured and calculated concentrations. Note that the equations (9) to (16) are not dimensionally homogeneous; in using these equations the numerical values of the pressure  $p$  and the temperature  $T$ , which must be expressed in bar and  $K$  (Kelvin;  $(T)/K = (t)/^\circ C + 273.15$ ) respectively, have to be substituted in (9) to (16).

### The new calculation method

In a previous section a vapour/liquid system was described which initially consisted of a homogeneous mixture of carbon dioxide, ammonia and water. The composition of this initial mixture was characterized by the molar ratios  $L$  and  $W$ . At certain values of the pressure  $p$  and temperature  $T$  this mixture formed a vapour/liquid system, of which a section along the phase boundary surface is schematically shown in Fig. 1. The following question now arises: how can the concentrations (mole fractions  $x_1$  to  $y_7$ ) of all the constituents in the liquid and gaseous phase of the above-mentioned vapour/liquid system be calculated?

At thermodynamic equilibrium in the two-phase system, not only must the equilibrium conditions (1) to (8) be satisfied, but also the law of conservation of mass. On the basis of this law the following additional equation in the mole fractions and molar ratios  $L$  and  $W$  can be derived:

$$\frac{x_1 + x_4 + x_5 + 2x_6}{1 + x_4 + 2x_5 + 2x_6} - \frac{1}{1 + L + W} = \frac{1}{1 + L + W} - \frac{y_1 + y_4 + y_7}{1 + y_4} \quad (17)$$

$$\frac{x_2 + 2x_4 + 2x_5 + 3x_6}{1 + x_4 + 2x_5 + 2x_6} - \frac{L}{1 + L + W} = \frac{L}{1 + L + W} - \frac{y_2 + 2y_4 + y_7}{1 + y_4}$$

This equation results from the law of conservation of mass (formulated as element balances) by simple algebraic manipulations assuming that the mole fractions  $x_7$ ,  $y_5$  and  $y_6$  are zero and taking into account the following equations in the mole fractions:

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 1 \quad (18)$$

$$y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_7 = 1 \quad (19)$$

If now the equilibrium constants corresponding to equations (9) to (16) are introduced into equations (1) to (8), then, together with the equations (17) to (19), a new system of equations is obtained, which consists of eleven equations with fifteen unknowns. If the pressure  $p$ , the temperature  $T$  and the initial molar ratios  $L$  and  $W$  are given, this new system of equations can be solved for all mole fractions  $x_1$  to  $y_7$ . Unfortunately this system of equations is non-linear; i.e., more than one mathematical solution exists and the system can not be solved by elementary methods. To solve this system of equations, ordinary numerical methods were applied.

### The transformation equations

In spite of the existence of seven chemical substances (constituents) in the vapour/liquid system under discussion (see Fig. 1), it is nevertheless a ternary, i.e., a three component system. This is due to the fact that the four constituents urea, ammonium carbamate, biuret and isocyanic acid can be transformed into the three constituents carbon dioxide, ammonia and water via the four independent chemical reactions shown in

Fig. 1. Carbon dioxide, ammonia and water are therefore called the components of the system. For detailed information concerning the number of components in chemically reactive systems the reader is referred to *Zemansky* [28]. For comparisons of calculated and measured component concentrations, it is necessary to transform the calculated constituent concentrations of the liquid and gaseous phase respectively, into component concentrations. The mathematical relations between the actual constituent concentrations and the component concentrations are called transformation equations.

On the basis of the law of conservation of mass the component concentration (mole/mole) of carbon dioxide ( $X_1$ ), ammonia ( $X_2$ ) and water ( $X_3$ ) respectively, are expressed as follows.

For the gaseous phase:

$$X_1'' = \frac{y_1 + y_4 + y_5 + 2y_6 + y_7}{1 + y_4 + 2y_6 + 2y_6} \quad (20)$$

$$X_2'' = \frac{y_2 + 2y_4 + 2y_5 + 3y_6 + y_7}{1 + y_4 + 2y_6 + 2y_6} \quad (21)$$

$$X_3'' = \frac{y_3 - y_4 - 2y_6 - y_7}{1 + y_4 + 2y_6 + 2y_6} \quad (22)$$

For the liquid phase:

$$X_1' = \frac{x_1 + x_4 + x_5 + 2x_6 + x_7}{1 + x_4 + 2x_5 + 2x_6} \quad (23)$$

$$X_2' = \frac{x_2 + 2x_4 + 2x_5 + 3x_6 + x_7}{1 + x_4 + 2x_5 + 2x_6} \quad (24)$$

$$X_3' = \frac{x_3 - x_4 - 2x_6 - x_7}{1 + x_4 + 2x_5 + 2x_6} \quad (25)$$

Note that in the equations (20) to (25) the relations (18) and (19) have been taken into account. Furthermore, it can easily be checked that the equation  $X_1 + X_2 + X_3 = 1$  holds for the liquid and gaseous phase, respectively. Equation (22) further shows that the more urea ( $y_4$ ) and isocyanic acid ( $y_7$ ) the gaseous phase contains, the smaller the component concentration of water in the gaseous phase,  $X_3''$ , becomes.  $X_3''$  can even become negative. It should be mentioned that the transformation equations (20) to (25) differ from those reported in [16]. This difference is caused by using ammonia,  $\text{NH}_3$ , instead of double ammonia,  $(2\text{NH}_3)$ , as the ammonia component.

### Application

By means of the new calculation method presented in this article the constituent composition of the liquid and co-existing gaseous phase have been calculated as a function of the pressure  $p$ , the temperature  $T$  and the initial molar ratios  $L$  and  $W$ . From the calculated constituent composition of the liquid phase, ( $x_1, \dots, x_6$ ), the mass fractions of urea,  $w_4'$ , and biuret,  $w_6'$ , in the liquid phase were calculated according to the relation  $w_i' = x_i M_i / \sum x_j M_j$ , in which  $M_j$  denotes the molecular

mass (g/mole) of the constituent  $j$ . The calculation of the two quantities,  $w_4'$  and  $w_6'$ , is important because these two quantities can be experimentally determined, and therefore direct comparison of calculated and experimentally found values is possible. From the calculated constituent composition of the gaseous phase, ( $y_1, \dots, y_7$ ), the component concentrations  $X_1''$ ,  $X_2''$  and  $X_3''$  of the components carbon dioxide, ammonia and water in the gaseous phase were calculated according to the transformation equations (20) to (22). The calculation of these component concentrations is also important because they too can be experimentally determined (via the classical CHN-elementary analysis). From the calculated constituent composition of the liquid phase the urea-yield  $x$  according to  $x = x_4 / (x_1 + x_4 + x_5 + 2x_6)$  has also been calculated because this quantity is of particular importance to the industrial urea synthesis. Corresponding experimental yields could be deduced from the experimental data presented by *Durisch* [16]. The above-mentioned calculations were performed at the temperatures 160, 170 and 180°C, at  $L = 2$ , and within the ranges of  $-0.6 \leq W \leq 0$  and  $70 \text{ bar} \leq p \leq 145 \text{ bar}$ , as under these conditions most experimental data are found. The equilibrium pressures required for these calculations are taken from [17]. In the following graphs, examples of such calculations will be presented. In these graphs calculated values are compared with scarce data in literature. The concentrations represented in the following Fig. 2 to 7 are plotted as a function of the initial molar water to carbon dioxide ratio  $W$ , at various temperatures and at a constant initial molar ammonia to carbon dioxide ratio of  $L = 2$ .

### Discussion

In Fig. 2 the urea concentration (mass fraction) in the liquid phase is presented as a function of the molar ratio  $W$ , at various temperatures. It is seen that the concentration of urea increases as the initial water to carbon dioxide ratio  $W$ , decreases, as is to be expected from the law of mass action for the dehydration of ammonium carbamate to urea and water. Through the experimentally found urea concentrations of *Durisch* (closed symbols) a family of smooth curves can be drawn, and the agreement between the experimental values of *Durisch* (closed symbols) and the calculated curves is excellent. Note that the calculation method presented in this article was originally developed to describe the  $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  vapour-liquid system, only within a limited concentration space. That the urea concentration in the liquid phase can be calculated even within the large range of 40 to 70 mass-% was not expected, but indicates the wide range of validity of the calculation method. The curvature of the calculated curves relative to the measured points (closed symbols) seems to be a little too strong. A possible reason for this fact might be that the equilibrium constant  $K_3'$

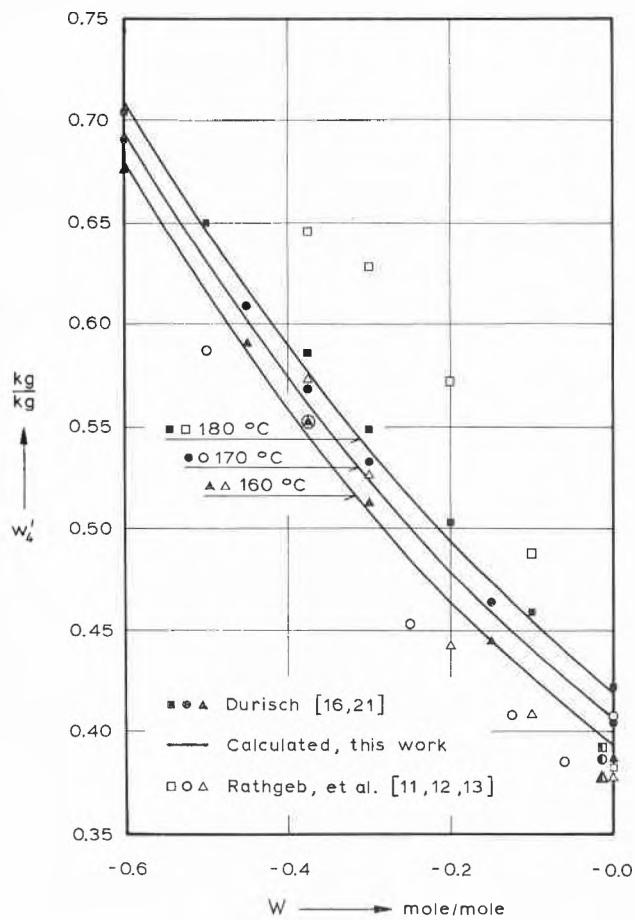


Fig. 2: The urea concentration  $w'_4$  (mass fraction) in the liquid phase at various temperatures and varying  $W$ , at  $L=2$ . Closed and open symbols represent experimentally determined values. The drawn lines are calculated according to this work. The half closed triangle represents an interpolated value of *Kawasumi's* [7] measurements at  $160^\circ\text{C}$ ,  $L=2$  and  $W=0$ . The half closed circle ( $170^\circ\text{C}$ ) and square ( $180^\circ\text{C}$ ) represent extrapolations of *Kawasumi's* [7] measurements at  $L=2$  and  $W=0$ .

of the urea formation from ammonium carbamate is assumed to be independent of the urea concentration in the liquid phase. The urea concentrations of *Kawasumi* (half closed symbols) are systematically a few percent (absolute) lower than the calculated and measured values of *Durisch*. It is possible that *Kawasumi's* values may be somewhat too low, since in order to determine the urea concentration, *Kawasumi* concentrated his samples at  $70^\circ\text{C}$ , and at this temperature some of the urea was probably hydrolysed. The scatter of *Rathgeb's* experimentally determined urea concentrations (open symbols) is rather large, and the agreement between *Rathgeb's* concentrations and the concentrations of *Durisch* (closed symbols) is poor. Possible reasons for this scatter and disagreement may be hydrolysis of urea during *Rathgeb's* sampling procedure (hot water in sampler), analysis errors (too little xanthohydrol excess) and non-equilibrium state at the time

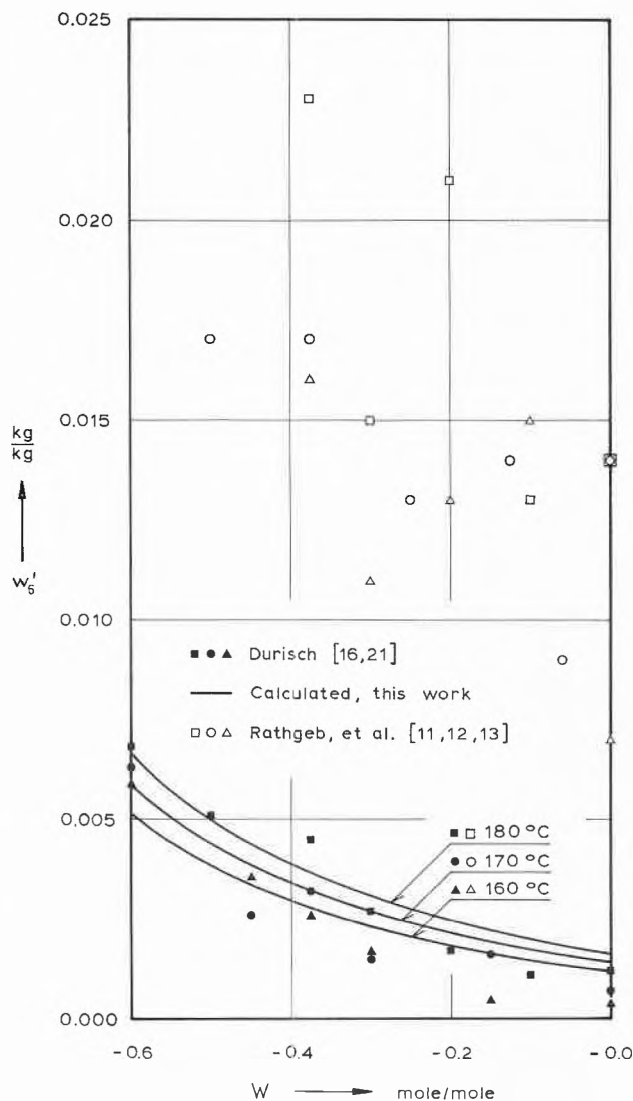


Fig. 3: The biuret concentration  $w'_5$  (mass fraction) in the liquid phase at various temperatures and varying  $W$ , at  $L=2$ . The symbols and lines have the same meaning as in Fig. 2.

of sampling [21]. Especially peculiar is the convex curvature of the suggested curve through *Rathgeb's* points at  $180^\circ\text{C}$  (open squares) relative to the concave curvature found by *Durisch*. Because of this anomalous behaviour and because of the large scatter of *Rathgeb's* measurements, his data were not used in the least squares fit for the calculation of the numerical values in equations (9) to (16).

In Fig. 3 the biuret concentration in the liquid phase is presented as a function of  $W$  at various temperatures. As expected from the formation of biuret from urea, the concentration of biuret increases with decreasing  $W$ , since the urea concentration rises under these circumstances. Agreement between the calculated curves and the measured points of *Durisch* (closed symbols) is only fair due to the scatter of these points. The results of *Rathgeb* compare very poorly with the calculated and measured data of *Durisch*, but the extreme scatter

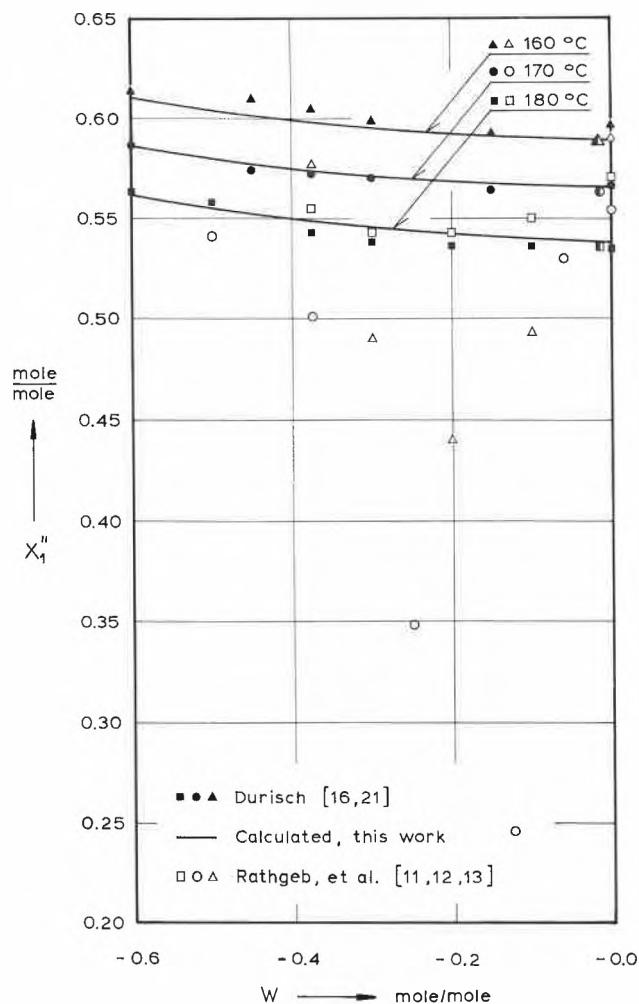


Fig. 4: The carbon dioxide concentration  $X_1''$  (mole fraction of the component, not constituent  $\text{CO}_2$ ) in the gaseous phase at various temperatures and varying  $W$ , at  $L = 2$ . The symbols and lines have the same meaning as in Fig. 2.

of Rathgeb's data (open symbols) renders them of very questionable value (although they do roughly exhibit the same trend already mentioned).

In Fig. 4, 5 and 6 the concentrations of the components carbon dioxide, ammonia and water in the gaseous phase are graphically represented. For the carbon dioxide concentration (Fig. 4) agreement between Kawasumi's concentrations and the measured and calculated concentrations of Durisch is excellent, as is also the agreement between the calculated curves and the measurements of Durisch. It should be mentioned that Kawasumi's data were not used in calculating the numerical values in equations (9) to (16). Rathgeb's carbon dioxide concentrations (Fig. 4, open symbols) exhibit pronounced scatter, except for 180 °C, at which agreement with Kawasumi's and Durisch's data is quite reasonable. For the ammonia concentration (Fig. 5) a small systematic difference is found between Kawasumi's and Durisch's data. Again, agreement between the calculated lines and measured values of Durisch is quite good. And again Rathgeb's data

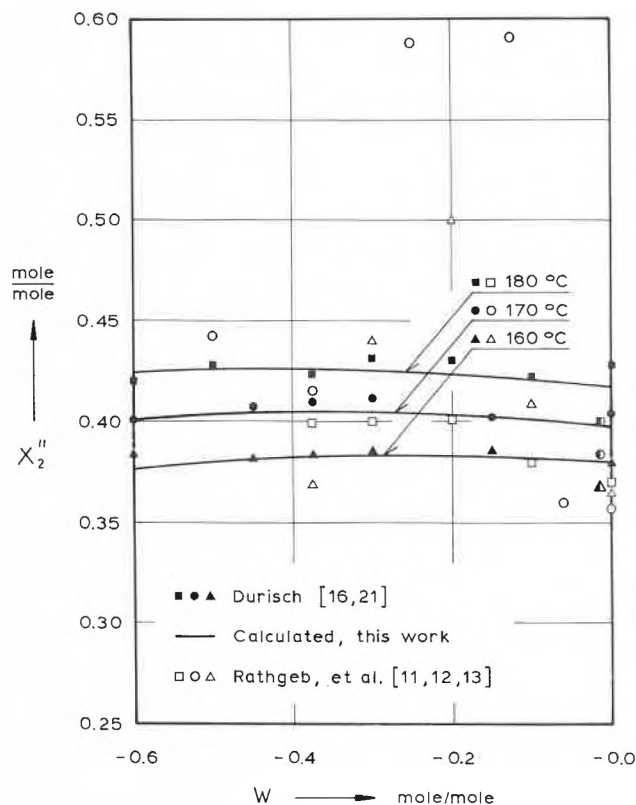


Fig. 5: The ammonia concentration  $X_2''$  (mole fraction of the component, not constituent  $\text{NH}_3$ ) in the gaseous phase at various temperatures and varying  $W$ , at  $L = 2$ . The symbols and lines have the same meaning as in Fig. 2.

exhibit considerable scatter, particularly at 170 °C (Fig. 5, open circles). In Fig. 6 the water concentrations of Kawasumi are systematically slightly higher than the experimental values of Durisch. Lemkowitz et al. [26] suggested that Kawasumi's water concentrations might be slightly too high due to possible analysis errors. The agreement between the calculated curves and the measurements of Durisch (Fig. 6, closed symbols) is rather good. The water concentrations of Rathgeb (Fig. 6, open symbols) exhibit extreme scatter. Rathgeb's water concentration in general seem to be systematically about 100 to 300% (relative) too high. In Fig. 7 the urea-yield (carbon dioxide conversion) is represented as a function of  $W$  at various temperatures. It is seen that the conversion increases with decreasing  $W$ , as is to be expected from the mass action law. The conversion also increases with temperature at constant  $W$ . The agreement between the experimental values of Durisch (closed symbols) and the calculated curves is excellent. The values of Kawasumi (half closed symbols) are systematically a few percent (absolute) lower than the calculated and measured values of Durisch. As already mentioned, the reason for this fact might be the hydrolysis of urea during Kawasumi's concentration of liquid samples. The large scatter of Rathgeb's experimental values (open symbols) and the peculiar course of his measurements at 180 °C correspond more or less to the behaviour shown in Fig. 2. For that

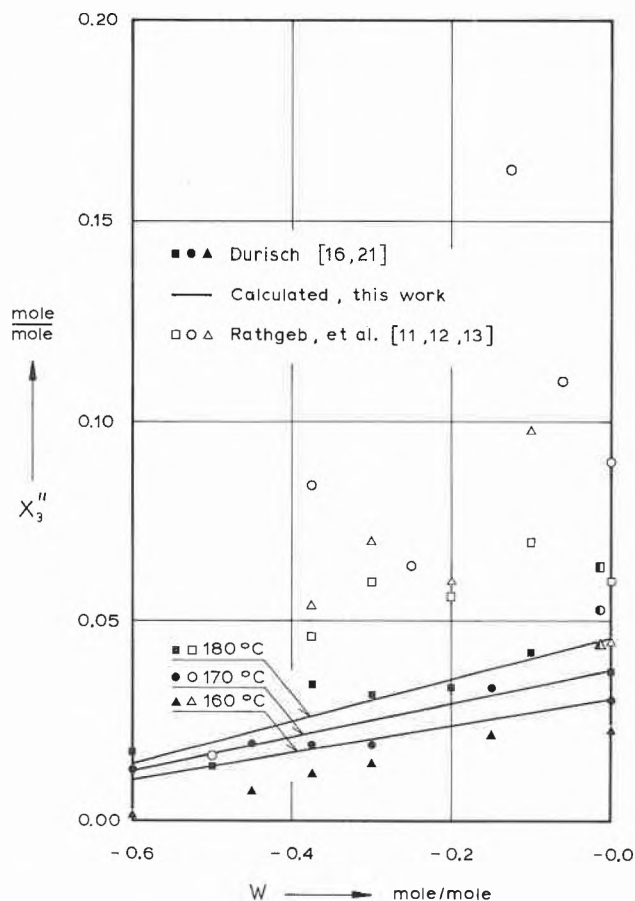


Fig. 6: The water concentration  $X_3''$  (mole fraction of the component, not constituent  $H_2O$ ) in the gaseous phase at various temperatures and varying  $W$ , at  $L=2$ . The symbols and lines have the same meaning as in Fig. 2.

behaviour, possible reasons were already mentioned. Note that at a temperature of  $180^\circ C$  and a  $W$  of  $-0.375$  a conversion of about 72% is found according to the experimental and calculated data of *Durisch*. This conversion value is considerably lower than the value of 90.4% experimentally found by *Rathgeb* and the value of 93% given in the patent [12] for the same temperature and molar ratio  $W$ .

### Conclusions

The presented comparisons of measured and calculated data (Fig. 2 to 7) show that the calculation method described in this article is reliable within the ranges of  $160^\circ C \leq \vartheta \leq 180^\circ C$ ,  $70 \text{ bar} \leq p \leq 145 \text{ bar}$  and  $-0.6 \leq W \leq 0$ , at  $L=2$ . As the calculation method is based on physical-thermodynamic (not statistical-mathematical) principles, extrapolations within reasonable limits are certainly admissible. With the possibility of extrapolation present, the calculation method most probably provides a useful tool for the economic improvement of existing urea plants as well as for the development of new less energy intensive routes for

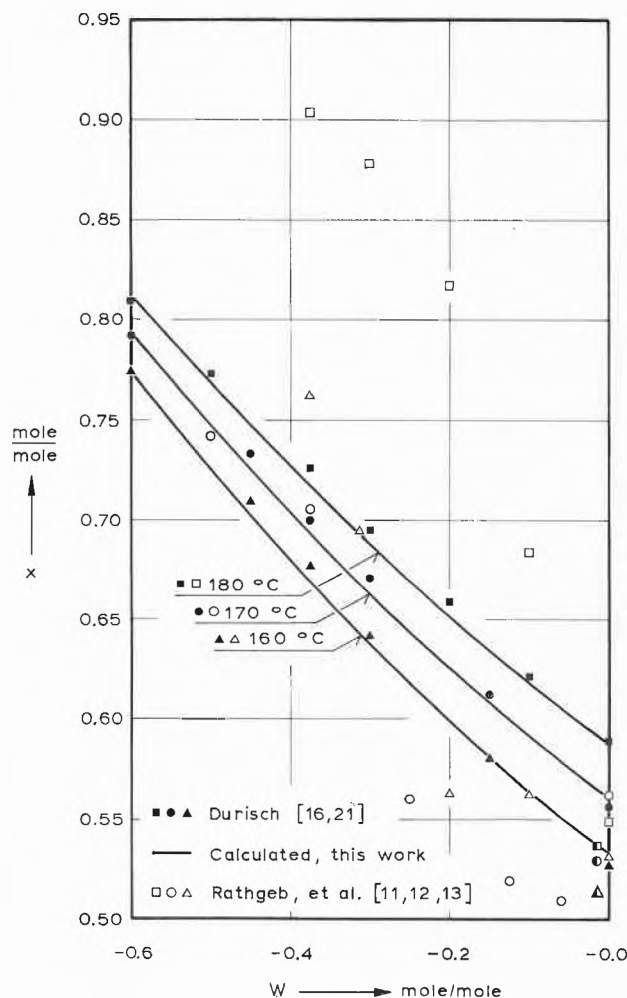


Fig. 7: The urea-yield (carbon dioxide conversion)  $x$  in the liquid phase at various temperatures and varying  $W$ , at  $L=2$ . The symbols and lines have the same meaning as in Fig. 2.

the industrial synthesis of urea from ammonia and carbon dioxide. The calculation method presented here can be improved by deriving and applying more flexible functions (dependent not only on pressure and temperature, but also on concentrations) for the approximation of the equilibrium constants. Eventually more chemical and physical equilibria also have to be taken into account. From the measurements and calculations presented in this article it can be concluded that *Rathgeb's* [11] experimentally determined water concentrations in the gaseous phase are most probably about 100 to 300% (relative) too high. It can also be concluded that *Rathgeb's* [11] carbon dioxide conversion of 90.4% at  $180^\circ C$  and  $W = -0.375$  is most probably about 25% (relative) too high. For the urea synthesis process described in [12, 14] and [15] (applying *Rathgeb's* data) low water concentrations in the gaseous phase and low conversions are disadvantageous. From the calculations presented in this work, however, it is to be expected that the water concentration in the

gaseous phase and the conversion increase with temperature at constant  $L$  and  $W$ , so that the above-mentioned disadvantages may be somewhat compensated.

#### Acknowledgement

The authors wish to thank Prof. A. Buck and his co-workers, Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, ETH Zürich for interesting discussions concerning this work.

#### Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Verfasser präsentieren eine neue Methode zur Berechnung der Konstituenten- und Komponenten-Zusammensetzung der flüssigen und koexistierenden gasförmigen Phase des ternären Systems Kohlendioxid/Ammoniak/Wasser unter Harnstoffsynthese-Bedingungen. Bei dieser Methode spielen Gleichgewichtskonstanten physikalischer und chemischer Gleichgewichte eine wichtige Rolle. Mittels Näherungsgleichungen für diese Gleichgewichtskonstanten führten die Verfasser Berechnungen durch im Temperaturbereich von 160 bis 180°C und im Druckbereich von 70 bis 145 bar bei konstantem  $\text{NH}_3$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis und variablem  $\text{H}_2\text{O}$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis. Vergleiche von berechneten und gemessenen Daten zeigen, dass die vorgeschlagene Berechnungsmethode im untersuchten Bereich recht befriedigende Ergebnisse liefert und dass Extrapolationen – in Anbetracht der physikalisch-thermodynamischen Prinzipien worauf die Methode basiert – innerhalb vernünftiger Grenzen zulässig sind. Die mitgeteilte relativ einfache Berechnungsmethode kann sich deshalb als nützliches Werkzeug erweisen, sowohl zur wirtschaftlichen Verbesserung existierender als auch zur Entwicklung neuer weniger energieintensiven Verfahren zur industriellen Synthese des Harnstoffs aus Kohlendioxid und Ammoniak. Die oben erwähnten Vergleiche zeigen auch, dass ältere Messergebnisse von *Kawasumi* [6–10] recht gut übereinstimmen mit den hier berechneten Daten (*Kawasumis* Messergebnisse wurden nicht berücksichtigt beim Ermitteln der Parameter in den oben erwähnten Näherungsgleichungen), dass jedoch neuere Messungen von *Rathgeb* [11] im allgemeinen beträchtlich abweichen von den hier berechneten Daten. Es scheint, dass *Rathgeb*s [11] experimentell ermittelten Wasserkonzentrationen in der gasförmigen Phase ca. 100 bis 300% (relativ) zu hoch sind. Ebenfalls zu hoch zu sein (ca. 25% relativ) scheinen die von *Rathgeb* [11] bei tiefen  $\text{H}_2\text{O}$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnissen gemessenen Harnstoffausbeuten in der flüssigen Phase bei 180°C (180°C stellt in etwa die untere Grenze dar der heute üblichen Harnstoffsynthese-Temperaturen). Für das von *Buck* und *Rathgeb* in Patentschriften [12, 14 und 15] beschriebene Verfahren zur Gewinnung von Harnstoff bzw. Verfahren zur Tiefhaltung des Wassergehalts in einem Harnstoffreaktor, Verfahren, zu deren Auslegung *Rathgeb*s Messergebnisse [11] herangezogen wurden, sind niedrige Wasserkonzentrationen in der gasförmigen Phase und tiefe Harnstoffausbeuten in der flüssigen Phase bzw. tiefe Wasserkonzentrationen in der gasförmigen Phase nachteilig. Gemäss den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Ergebnissen ist zu erwarten, dass die Wasserkonzentration in der gasförmigen Phase und gleichzeitig die Harnstoffausbeute in der flüssigen Phase zunehmen, falls die Temperatur (und damit der Druck) erhöht wird bei konstantem  $\text{NH}_3$ : $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ : $\text{CO}_2$ -Verhältnis. Hohe Wasserkonzentrationen in der gasförmigen Phase und gleichzeitig hohe Harnstoffausbeuten in der flüssigen Phase wären für das oben erwähnte Verfahren zur Gewinnung von Harnstoff [12] vorteilhaft.

#### Literature

- 1 *B. A. Bolotov, V. P. Leman, A. N. Popova and V. S. Shaposhnikov*: 'The synthesis of urea from ammonia and carbon dioxide in a continuous apparatus', *Khim. Prom.* 14 (1937) 1693.
- 2 *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. I. Obtaining ammonia-urea liquor', *Khim. Prom.* 14 (1937) 631.
- 3 *B. A. Bolotov, V. R. Leman and A. N. Popova*: 'The synthesis of ammonia-urea liquor in a large-scale continuous laboratory apparatus. II.', *Khim. Prom.* 14 (1937) 707.
- 4 *B. A. Bolotov and V. R. Leman*: 'The partial pressures of ammonia, carbon dioxide and water over aqueous solutions of ammonium carbamate at 140–200 °C. III.', *Khim. Prom.* 17 (1940) 28.
- 5 *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. IV.', *Khim. Prom.* 17 (1940) 25.
- 6 *S. Kawasumi*: 'Equilibrium of the  $\text{CO}_2$ - $\text{NH}_3$ -Urea- $\text{H}_2\text{O}$  system under high temperature and pressure. I. Equilibrium pressure of reaction in urea-synthesis from ammonia and carbon dioxide', *Bull. Chem. Soc. Japan* 24 (1951) 3, 148.
- 7 *S. Kawasumi*: 'Equilibrium of the  $\text{CO}_2$ - $\text{NH}_3$ -Urea- $\text{H}_2\text{O}$  system under high temperature and pressure. II. Liquid-vapour equilibrium in the loading mole ratio of  $2\text{NH}_3$  to  $\text{CO}_2$ ', *Bull. Chem. Soc. Japan* 25 (1952) 227.
- 8 *S. Kawasumi*: 'Equilibrium of the  $\text{CO}_2$ - $\text{NH}_3$ -Urea- $\text{H}_2\text{O}$  system under high temperature and pressure. III. Effect of water added on liquid-vapour equilibrium', *Bull. Chem. Soc. Japan* 26 (1953) 218.
- 9 *S. Kawasumi*: 'Equilibrium of the  $\text{CO}_2$ - $\text{NH}_3$ -Urea- $\text{H}_2\text{O}$  system under high temperature and pressure. IV. Effect of loading  $\text{NH}_3$ - $\text{CO}_2$  mole ratio on equilibrium pressure and vapour composition', *Bull. Chem. Soc. Japan* 26 (1953) 222.
- 10 *S. Kawasumi*: 'Equilibrium of the  $\text{CO}_2$ - $\text{NH}_3$ -Urea- $\text{H}_2\text{O}$  system under high temperature and pressure. V. Liquid-vapour equilibrium in the presence of excess ammonia or carbon dioxide', *Bull. Chem. Soc. Japan* 27 (1954) 254.
- 11 *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.
- 12 *A. Buck*: (Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, Zürich), Verfahren zur Gewinnung von Harnstoff, Patentschrift CH 562786, June 13, 1975.
- 13 *A. Buck and K. Rathgeb*: 'Gleichgewicht des Systems  $\text{CO}_2$ - $\text{NH}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Harnstoff im Gebiet kleiner Wassergehalte, Helvetica Chimica Acta 58 (1975) 81.
- 14 *A. Buck and K. Rathgeb*: (Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, Zürich), Verfahren zur Tiefhaltung des Wassergehaltes in einem Harnstoffreaktor, Patentschrift CH 581612, November 15, 1976.
- 15 *A. Buck and K. Rathgeb*: (Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, Zürich), Verfahren zur Tiefhaltung des Wassergehalts in einer Harnstoffsynthesevorrichtung, Patentschrift DT 2438685, July 15, 1976.
- 16 *W. Durisch*: Experimentelle und thermodynamische Untersuchung des Siedegleichgewichts des Systems  $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  unter Harnstoffsynthese-Bedingungen, thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, Diss. ETH Nr. 6238, June 1978, available on request at: Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, CH-8092 Zürich.
- 17 *W. Durisch, A. Buck and J. Luder*: 'Der Gleichgewichtsdruck des Systems  $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  bei Harnstoffsynthese-Bedingungen', *Chimia* 31 (1977) 296.
- 18 *W. Durisch and A. Buck*: 'Die gravimetrische Ammoniakanalyse mit Nessler's Reagenz und ihre Anwendung zur quantitativen Analyse der Harnstoffschmelze', *Chimia* 31 (1977) 414.

- 19 *W. Durisch and A. Buck*: 'Zusammensetzung und Dichte der Harnstoffschmelze und der koexistierenden Gasphase', *Chimia* 29 (1975) 436.
- 20 *W. Durisch and P. J. van den Berg*: 'Die Dichte gasförmiger Kohlendioxid-Ammoniak-Wasser-Gemische unter Harnstoffsynthese-Bedingungen', *Chimia* 33 (1979) 200.
- 21 *W. Durisch, A. Buck, S. M. Lemkowitz and P. J. van den Berg*: 'Experimental investigation of the vapour-liquid equilibrium of the carbon dioxide-ammonia-water system at urea synthesis conditions', *Chimia* 33 (1979) 293.
- 22 *W. Durisch, A. Buck, S. M. Lemkowitz and P. J. van den Berg*: 'Vapour/liquid equilibria under high pressure with chemical reactions', *Delft Progr. Rep.* 4 (1979) 159.
- 23 *G. D. Efremova and G. G. Leont'eva*: 'Compressibility of ammonia-carbon dioxide mixtures and reaction equilibrium in the synthesis of urea', *Khim. Prom.* 38 (1962) 742.
- 24 *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, Alembic House, 93 Albert Embankment, London SE1 7TU, 115 pages.
- 25 *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.
- 26 *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, Ph.D. thesis, Delft University of Technology, The Netherlands, 1975.
- 27 *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. Chem. Biotechnol.* 27 (1977) 349.
- 28 *M. W. Zemansky*: Heat and thermodynamics, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokyo 1968, fifth edition.

## Historisches/Essay

### Nobelpreisträger der Schweiz\*

A. Déès de Sterio \*\*



Jean Henri Dunant

Die Schweizer Eidgenossenschaft ist das Land mit der zweit-höchsten Anzahl des von *Alfred Nobel* ausgesetzten «Friedenspreises»: drei ihrer Bürger und acht beheimatete Organisationen haben ihn – zweifelsfrei verdient – erhalten. In den USA mit einer mehr als 30fachen Bevölkerung sind es 18. Die Vergabe des Friedenspreises, vom Stifter dem norwegischen Storting (Osloer Parlament) vorbehalten, ist in den letzten Jahren nicht mehr unumstritten, seit Politiker einbezogen wurden. Denn mehr als der Literaturpreis, der niemals allen Grössen der Weltliteratur zuteil werden kann, wurde der Friedenspreis oft als weltanschauliche Demonstration vergeben. Sie erfolgte erstmals und berechtigt, als 1935 *Carl von Ossietzky* – in einem deutschen Konzentrationslager vegetierend – die Auszeichnung für seinen unerschrockenen Kampf um Freiheit, Menschenwürde und Frieden bekam. Wohlgermerkt: nicht wegen der Verfolgung durch die Nationalsozialisten; die Wahl galt der Herausstellung eines Mannes (und dem 'besonnenen und feinen Stil' seines Schrifttums), der Nobels Forderung erfüllt hatte: «... der am meisten oder besten für die Verbrüderung der Völker gewirkt hat, für die Abschaffung oder Verminderung der stehenden Heere sowie für die Bildung und Verbreitung von Friedenskongressen.» Dieser Bestimmung wurden die ersten Laureaten von 1901 voll gerecht. Es waren *Henri Dunant*, Verfasser der «Genfer Konvention» und Schöpfer des «Roten Kreuzes» sowie *Frédéric Passy*, Gründer der ersten Friedensgesellschaft in Frankreich und Präsident der «Französischen Gesellschaft für Schiedgerichtsbarkeit zwischen den Nationen» (\*20.5.1822, † 12.6.1911).

Henri Dunant, am 6. Mai 1828 in Genf geboren und am 30. Oktober 1910 in Heiden (Kanton Appenzell) gestorben, Schriftsteller und Philanthrop, stammte aus einer Genfer Patrizierfamilie, in der tätige Menschenhilfe, auch in sozialen Organisationen, zur Tradition gehörte. Der Krim-Krieg (1853–56) weckte in dem Fünfundzwanzjährigen erstes Interesse, das Mitgefühl

mit den Kämpfenden, besonders aber seine Aufmerksamkeit für die Initiative der *Florence Nightingale* (1820–1910), die mit der schnellen Errichtung von Lazaretten wahre Menschlichkeit praktizierte. Der italienische Krieg drei Jahre später war für ihn der Anlass, das Kriegsgeschehen an Ort und Stelle zu beobachten. Dunant erlebte die blutige Schlacht von Solferino, das Elend und Leid der Verwundeten, und er half, so gut er konnte. Auch die Bevölkerung trieb er zur Hilfeleistung an – seine Worte gingen in die Geschichte ein: «Tutti fratelli!» Seine Anklage gegen Gemetzel und Unmenschlichkeit «Un souvenir de Solferino» wurde ein berühmtes Buch, das die entsetzlichen Erlebnisse jener Schlacht minutiös beschrieb und das Weltgewissen wachrüttelte. Angefügt hatte er die Forderung nach der Gründung nationaler, freiwilliger Verbände zur Rettung und Versorgung von Verwundeten und Kranken in Kriegszeiten unter Schutz und Achtung des unbewaffneten Sanitätspersonals beider Seiten.

1863 berief eine von Dunant gegründete private Gesellschaft einen internationalen Kongress in Genf ein, zu dessen Sekretär er ernannt wurde. Dem zeitlich gut gewählten Herbsttermin (26. Oktober) waren zahlreiche, vorbereitende Vortragsveranstaltungen in Deutschland und Frankreich vorausgegangen, die den Erfolg sicherten: Fast alle europäischen Staaten nahmen teil. Diese «Genfer Konferenz» beschloss, 1. auf die Gründung nationaler Vereine zur Pflege im Kriege verwundeter und erkrankter Soldaten hinzuwirken und 2. über die Gewährung von Neutralität gewisse Wünsche an die Regierungen zu richten. Ein Jahr später unterschrieben die wieder nach Genf delegierten Diplomaten am 22. August im Namen ihrer Länder die von Dunant verfasste «Genfer Konvention». Als Symbol und Kennzeichen wurde das Kreuz des Genfer Wappens bestimmt. Neun Länder signierten zunächst, allerdings waren es die führenden Mächte des Zeitgeschehens. Als Dunant 1901 für seine das Gesicht des Krieges verändernde Tat den Nobelpreis erhielt, hatten alle zivilisierten Staaten sich zur «Genfer Konvention» bekannt. Sie erhielt am 6. Juli 1906 eine erweiterte Fassung, von 35 Ländern der Welt unterzeichnet und von 21 ratifiziert. Später akzeptierte auch das osmanische Reich mit seinem «Roten Halbmond» die Beschlüsse.

Zu der persönlichen Tragödie vieler Wohltäter der Menschheit gehört der finanzielle Ruin. Von seiner Idee besessen, mit wenig Zeit für eigene Belange, verlor Dunant durch Fehlspekulation sein gesamtes Vermögen, nachdem er seinem humanistischen Werk bereits beträchtliche Geldmittel geopfert hatte. Für einige Zeit zog er sich von allem zurück, lebte abwechselnd in Paris, London und Stuttgart, ab 1888 schliesslich in Heiden oberhalb Rorschach. Nach Festigung seiner persönlichen Situation beteiligte er sich wieder aktiv an humanitären Bestrebungen und setzte sich nun für eine bessere Behandlung der Kriegsgefangenen ein. Dafür waren schon 1874 Bestimmungen von einer diplomatischen Konferenz in Brüssel erlassen worden, an der er teilgenommen hatte.

Die Heimat übersah ihren grossen Sohn nicht. 1897, vier Jahre vor Erhalt des Nobelpreises, verlieh ihm der Schweizerische Bundesrat die höchste Auszeichnung des Landes, den Binet-Fends-Preis, der «demjenigen, der sich das grösste Verdienst um das Vaterland erworben hat», zuerkannt wird.

\* Fortsetzung der Reihe aus CHIMIA 33 (1979) 65 und 261; bzw. 34 (1980) 85 und 290, beachten Sie insbesondere diese Fussnote in Ausgabe 6/Juni 1980.

\*\* Alexander Déès de Sterio, Konrad-Glatt-Strasse 17, D-6230 Frankfurt-Höchst.



**Elie Ducommun**

Dass auch der nächste Friedens-Nobelpreis, zudem gleich zwei Bürgern der Schweiz zuerkannt wurde, ist kein Zufall und nur zu gerecht; denn keine Nation hat soviel für den Friedensgedanken im vorigen Jahrhundert getan und nirgendwo haben sich so viele Männer für einen heute noch segensreich wirkenden Auf- und Ausbau von humanitären Organisationen eingesetzt. Es ist höchste Zeit, der jungen Generation – und nicht nur in der Eidgenossenschaft – dies gerade jetzt ins Gedächtnis zu rufen. Zwei grausame Weltkriege und die so unruhige Gegenwart verpflichten dazu.

*Elie Ducommun* und sein Freund und Streitgenosse *Charles Albert Gobat* waren es, die sich die Friedensauszeichnung von 1902 teilten. Mit *Dunant* gehörten sie der gleichen Epoche an, in der der Friedensgedanke unter beispiellosem persönlichen Einsatz organisatorisch in die Welt hinausgetragen wurde. Geradezu fanatisch appellierte der am 19. Februar 1833 in Genf geborene Schriftsteller und «Ehrenamtliche Sekretär des Ständigen Internationalen Friedensbüros» *Ducommun* an das Gewissen der Welt. Der französischschweizerische Uhrmachersohn genoss dank manchem Opfer des Vaters, aber auch durch eigene Tüchtigkeit, eine hervorragende Erziehung und Schulausbildung. Als Siebzehnjähriger wurde der Sprachbegabte in das damalige Königreich Sachsen, nach Leipzig, geschickt, wo er ein Jahr Germanistik studierte und die Grundlage für seine späteren perfekten Deutschkenntnisse gewann. Nach Genf zurückgekehrt, arbeitete er schriftstellerisch; daraus ergab sich auch die Berührung mit *Dunant*. *Ducommun* war zunächst als Pädagoge tätig (Département de l'Instruction Public des Kantons Genf), 1862 bis 1865 Staatskanzler von Genf, dann siedelte er nach Bern über, wo er die angesehene Stellung eines Übersetzers und Dolmetschers beim Nationalrat antrat. Hier gründete er die deutschsprachige Zeitschrift mit dem seinem avantgardistischen Geist entsprechenden Titel «Der Fortschritt».

Der überzeugte Pazifist *Ducommun* beschäftigte sich seit 1863 in Schrift und Wort mit dem Friedensgedanken und seiner möglichen praktischen Durchführung. 1868 übernahm er die Redaktion von «Die Vereinigten Staaten von Europa», ein damals genau so utopischer wie einzig möglicher Gedanke, den Weltfrieden zu sichern. Hinter der grossartigen Idee stand die ebenfalls auf Schweizer Bemühen 1867 installierte «Internationale Liga für Frieden und Freiheit», die, sehr aktiv, mehrere internationale Kongresse abhielt und für Abrüstung plädierte. Mit dem 1. Weltkrieg verlor sie an Einfluss, vermochte zur Zeit des Völkerbundes wieder Kräfte um sich zu sammeln, verschwand jedoch praktisch mit dem 2. Weltkrieg. *Ducommun* wurde 1891 auf dem 3. Internationalen Friedenskongress in Rom zum Leiter des Sekretariats des dort auf Initiative des dänischen Pazifisten *M. Bajer* gegründeten «Internationalen Ständigen Friedensbüros in Bern» berufen. Die Aufgabe bestand darin, die Friedensverbände der einzelnen Länder miteinander in Kontakt zu bringen und zu halten, neue entstehen zu lassen und die Arbeit zentral zu koordinieren. Unter seiner sehr gelobten, agilen Führung hat das Büro wirkungsvolle Programme zur Bekanntmachung der Ziele dieser Gesellschaften ausgearbeitet, verteilt und

überwacht. *Ducommun*s Methodik, Beharrlichkeit und hingebungsvolle Aufklärungsarbeit vermochten alle heute zu Welt- und Kulturgeschichte gelangten Geister der Literatur, Publizistik, der Wissenschaft und Kunst zu mobilisieren und die Basis für das humanitäre Gedankengut zu schaffen. Seine Arbeit wirkte sich auch auf den sozialen Bereich aus. Er organisierte fortan die internationalen Friedenskongresse; ab 1895 erschien in zweimonatigem Abstand seine berühmte «Korrespondenz», in deren Spalten *Ducommun* immer neue Argumente für den Weltfrieden fand. Er schrieb mehrere grundlegende Werke und trat als wirkungsvoller, mehrsprachiger Redner in allen Kulturländern dutzendfach auf.

Seine Rede anlässlich der Verleihungsfeier in Oslo mit dem Titel «Nutzlosigkeit der Kriege, an der Geschichte aufgewiesen» ist noch heute eine lebendige Darstellung und Verurteilung des Kriegswahns. Angefangen von den Fehden im Altertum über die Kreuzzüge, den Dreissigjährigen Krieg bis zur 1. Haager Konvention zeichnete *Ducommun* den apokalyptischen Irrsinn des Krieges und seine Auswirkungen auf und beschwor, leider vergebens, den ewigen Frieden.

Dieser phantastische Friedensapostel starb – und man ist versucht, von gütiger Vorsehung zu sprechen – am 7. Dezember 1906, in einem Jahr ohne jeden Krieg in der Welt.



**Charles Albert Gobat**

*Charles Albert Gobat* (\* 21. Mai 1843 in Tramelan, Berner Jura) war der zweite Laureat von 1902; sein Tod am 16. März 1914 (Bern) ersparte dem 71-jährigen die bittere Enttäuschung, eine lebenslange Arbeit für Frieden und Völkerverständigung im Schlachtengetöse untergehen zu sehen.

Der Doktor der Rechte, der in Basel und Heidelberg studiert hatte, liess sich als Advokat in Bern nieder. Durch seine Veröffentlichungen wurde die Kantonsregierung auf ihn aufmerksam und berief ihn auf den Lehrstuhl für französisches Zivilrecht der dortigen Universität. Von 1882 an war er Leiter des Unterrichtswesens im Kanton Bern; ihm sind entscheidende Reformen zu verdanken, die starken Einfluss auf das gesamtschweizerische Schulsystem nahmen.

Bern war als Bundeshauptstadt und Sitz der Kantonalregierung besonders geeignet, durch das hohe Ansehen von Bundesrat und Bundesparlament – dem *Gobat* seit 1890 als Nationalrat angehörte – Reformgedanken, Friedensideen, Völkerrechtsfragen entsprechendes Gewicht in der Weltöffentlichkeit zu verleihen. *Gobat* war mit Beginn seiner Berner Tätigkeit aktiver Mitarbeiter der von Genf und, organisatorisch, vor allem von Bern ausgehenden Friedensbestrebungen, namentlich der Verständigung, in der Schiedsgerichtsbarkeit zwischen den Nationen, auch mit Hilfe der «Interparlamentarischen Union». Auf sein Betreiben als Präsident der 4. Interparlamentarischen Konferenz von 1892 wurde das «Ständige Interparlamentarische Büro» in Bern etabliert, dessen Generalsekretär er bis 1906 blieb. Von 1893 bis 1897 redigierte er auch die Zeitschrift des Büros, in der er sich vorwiegend mit Problemen des Völkerrechts und der Schiedsgerichtspraxis befasste.

Die Union entwickelte sich in vielen Ländern der zivilisierten Welt auf nationaler Grundlage. Sie und das Internationale Friedensbüro, dessen Leitung Gobat 1906, nach dem Tode des Gründers und Sekretärs, seines Freundes und Mitlaureaten *Elie Ducommun*, übernahm, waren die gedanklichen und organisatorischen Vorgänger des nach dem 1. Weltkrieg entstandenen Völkerbundes in Genf und seiner geschichtlichen Nachfolgerin, der UNO in New York.

Gobats Rolle ist im Masstab des damaligen politischen Kräfteverhältnisses vergleichbar mit der des späteren Völkerbundspräsidenten oder des UNO-Generalsekretärs – mit einer Ausnahme: Gobat verrichtete seine Arbeit ehrenamtlich, genau wie

Ducommun und Dunant. Ihm standen weder eine Mammutorganisation, noch Milliarden zur Verfügung; aber mit seinem unerschütterlichen Idealismus war er der Mann, der es verstand, in die egoistisch-nationale Grundhaltung der Völker die Saat der Verständigung zu streuen, die zu der heutigen Philosophie der «Verhandlungspraxis» gedieh.

Dunant, Ducommun, Gobat und nicht zuletzt dem weltoffenen Geist der Schweiz verdankt die Menschheit das bisher Erreichte an humanitären Errungenschaften, deren Organisationen hier ein Domizil und wiederholte Auszeichnung mit dem Preis des Menschenfreundes Alfred Nobel fanden.



Schweizerischer Chemiker-Verband  
Association Suisse des Chimistes  
Association of Swiss Chemists

Unter dem Vorsitz von Prof. Dr. R. Scheffold (Bern) veranstaltet der Schweizerische Chemiker-Verband am **18. und 19. September 1980** in Interlaken (Schweiz) ein Seminar über aktuelle und wichtige Entwicklungen auf dem Gebiet der organischen Synthese

Under the chairmanship of Professor R. Scheffold (Bern) the Association of Swiss Chemists will held a seminar on modern and important developments in organic synthesis on **September 18 and 19, 1980** at Interlaken (Switzerland)

## MODERN SYNTHETIC METHODS 1980 INTERNATIONAL SEMINAR

### Dozenten Lecturers

*Prof. Dr. L. Ebersson*  
Organic Chemistry, Chemistry Centre I. University of Lund

*Prof. Dr. A. Fischli*  
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel sowie Université de Neuchâtel

*Prof. Dr. D. Seebach*  
Laboratorium für organ. Chemie, Eidg. Technische Hochschule, Zürich

*Prof. Dr. A. Vasella*  
Institut de Chimie Organique, Université de Fribourg

Auskünfte und Anmeldekarten sind beim *Symposiumsekretariat, c/o Institut für organische Chemie, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Tel. 031 / 65 4311)* oder durch den Leserdienst Nr. 9 erhältlich.

Additional information and application forms are available at the *secretary's office, c/o Institute of Organic Chemistry, Freiestrasse 3, CH-3012 Berne (Tel. 031 / 65 4311)*.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

*Canonica Silvio*, Dipl. Chem. ETH, Doktorand, Clausiusstrasse 46, 8006 Zürich

*Desilvestro Hans*, Dipl. Chem. ETH, Doktorand, Wartstrasse 25, 8400 Winterthur

*de Weck Guy*, Dipl. Chem. ETH, Doktorand, Schönbühl 8, 6300 Zug

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

## Chronik

### Ehrungen / Ernennungen

*Universität Basel*. Die Englische Chemical Society verlieh den Marlowe Preis für 1980 an Dr. *John Paul Maier*, Privatdozent am Physikalisch-chemischen Institut. – Dr. *Jürgen Vogt* wurde zum Privatdozenten für Chemie ernannt.

*Eidgenössische Technische Hochschule*. Prof. *Wilhelm Simon* wurde zum Ehrenmitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften ernannt. – Dr. *Werner Lutz* wurde zum Privatdozenten für Toxikologie ernannt.

### Vom Handbuch zum Informationssystem

Selten genug hat eine wissenschaftliche Gesellschaft Gelegenheit eine Frau auszuzeichnen – eine Frau, die in drei Bereichen Grosses geleistet hat: in der wissenschaftlichen Forschung, in der Hochschulpolitik und in der kritischen Dokumentation der wissenschaftlichen Literatur. Die «Gmelin-Beilstein-Denkminze» der Gesellschaft Deutscher Chemiker erhielt Frau Margot Becke für Verdienste um die chemische Literatur. Die Denkminze ist benannt nach Leopold Gmelin, Begründer eines Handbuchs der anorganischen Chemie, und Friedrich Beilstein, Begründer eines Handbuchs der organischen Chemie. Beide «Handbücher» existieren heute noch, freilich inzwischen in Form vielbändiger und vieltausendseitiger Informationssysteme. Der «Gmelin» wird herausgegeben von einem eigenen Institut der Max-Planck-Gesellschaft, und Leiterin dieses Instituts war von 1969 bis zu ihrer Emeritierung im letzten Jahr Margot Becke. Im «Gmelin» wird die gesamte Literatur der anorganischen Chemie, d. h. – grob gesagt – der Chemie aller Elemente ausser Kohlenstoff, kritisch erfasst und geordnet. Die in Hunderten von wissenschaftlichen und technischen Fachzeitschriften verstreute Information wird unter Benutzung moderner Dokumentationsmethoden in grössere Zusammenhänge eingeordnet, vom heutigen Stand des Wissens her kritisch beurteilt und übersichtlich dargestellt. Unter Frau Beckes Leitung wurde aus dem organisatorisch, wissenschaftlich und wirtschaftlich ungeheuer aufwendigen Institut ein konsolidierter, international konkurrenzloser Servicebetrieb für Chemiker in aller Welt, was sich auch in der zunehmenden und in Zukunft ausschliesslichen Verwendung der englischen Sprache spiegelt.

Bis 1968 war Margot Becke ordentliche Professorin für Anorganische Chemie in Heidelberg. Sie hat sich als Wissenschaftlerin hauptsächlich mit einfachen chemischen Verbindungen des Schwefels, Stickstoffs und Phosphors beschäftigt und dafür schon einmal einen GDCh-Preis, den «Alfred-Stock-Gedächtnispreis» bekommen. 1961 wurde Frau Becke zum ersten weiblichen Dekan in der Geschichte der Universität Heidelberg gewählt, und gerade in den schwierigen Jahren 1966 bis 1968 war sie erfolgreich Rektor dieser Hochschule. Sie ist Ehrendoktor der Universität Stuttgart und Mitglied der Heidelberger Akademie der Wissenschaften. GDCh

## Veranstaltungen

### Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

160. Jahresversammlung

16. bis 19. Oktober 1980 in Winterthur

Die Tagung 1980 der SNG bietet wiederum, nebst der Jahresversammlung, ein vielfältiges Programm mit Vorträgen, Podiumsgespräch und Besichtigungen in der Region Winterthur.

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass der SchV Kollektivmitglied der SNG ist, über deren Aktivitäten ein kürzlich in der CHIMIA (Vol. 34 (1980) Nr. 2) veröffentlichter Beitrag von Dr. *B. Sitter*, Generalsekretär, orientiert.

Das Vorprogramm kann beim Sekretariat des SchV bezogen werden:

*Herr E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt, Posthof Riesbach, Höschgasse 53, CH-8008 Zürich.*

## Buchbesprechungen

### Römpps Chemie-Lexikon, Band 1, A–Cl

Von Dr. *Otto-Albrecht Neumüller*. Neubearbeitete und 8. Auflage. 1979, 768 Seiten mit 205 Schwarzweisszeichnungen im Text. Subskriptionspreis (gütig bis Band 2 erscheint) DM 165,-. Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart.

Das Chemie-Lexikon, der Klassiker unter den Nachschlagewerken zur Chemie, erfährt mit dieser Neuauflage eine umfassende und gründliche Neubearbeitung. Das mag auf den ersten Blick unnötig erscheinen, da erst 1977 die siebte Auflage vollendet wurde. Wer jedoch mit der Lebensdauer von Informationen in der Chemie vertraut ist, weiss, wie schwer diese Jahre wiegen. Deshalb enthält die achte Auflage zahllose neue Stichwörter, die noch vor einigen Jahren unbekannt waren.

Aus der Fülle neuer Stichwörter, die eine umfassende Bearbeitung erfahren haben, seien hier nur einige wenige beispielhaft genannt: Aus dem biochemischen Bereich: Addison'sche Krankheit, Akne, Alarmstoffe, Alpha-Rezeptoren, Antikörper, Arzneimittelnebenwirkungen. Aus der Chemie: Affinitätschromatographie (mit Abbildungen), Arbeitssicherheit, Backwaren, Bürochemie, Chaotrop, Chelotropen Reaktionen, Chlorfluorkohlenstoffe (und die Ozontheorie), CIDEP und CIDNP, Cluster u. v. a.

Ein Vergleich des ersten Bandes der siebten und achten Auflage zeigt denn auch, dass etwa 80% des gesamten Textes neu gefasst wurde. Das verdeutlicht die Vielfalt der zu verarbeitenden Informationen über Rohstoffe, Grund- und Feinchemikalien, Verbindungsklassen, Arznei- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Reaktionsmethoden, Firmen und Organisationen usw.

Ganz neu hinzugekommen sind die Kennzeichnungen der Transportbestimmungen und Zollklassifizierungen sowie die Bildsymbole, die die Gefahren beleuchten, die sich beim beruflichen Umgang mit Chemikalien ergeben. Und selbstverständlich enthält der ‚Römpf‘ wieder die unentbehrlichen Bezugsquellen-Hinweise – Hunderte von Firmen wurden erfasst.

Otto-Albrecht Neumüller, von 1958 bis 1970 wissenschaftlicher Mitarbeiter, Dokumentar und Leiter der Bibliothek der Abteilung Strahlenchemie am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim, ist für die inhaltliche Gestaltung des ‚Römpf‘ ausschliesslich verantwortlich. Wie gut die Entscheidung des Verlegers war, das ‚Erbe‘ Dr. Hermann Römpf's Dr. Neumüller anzuvertrauen, wird durch die öffentliche Anerkennung deutlich, die dem Autor für die vollständige Neugestaltung der siebten Auflage zuteil wurde – er erhielt den Literaturpreis 1978 des ‚Fonds der Chemischen Industrie‘. Wie es in der Verleihungsurkunde heisst, ist es das Verdienst des Autors, mit diesem Werk den Bogen vom knappen und leicht verständlichen Nachschlagewerk zum umfassenden Lexikon gespannt und damit in der deutschsprachigen Fachliteratur eine Lücke geschlossen zu haben. Dem Autor ist es in hervorragender Weise gelungen, mit hohem Sachverstand und originellem Gespür für die weitere Entwicklung durch Auswahl der Begriffe die Bedeutung der Chemie in Wissenschaft und Wirtschaft sachlich und wissenschaftlich korrekt darzustellen.

H. Stauffer

### Grosse Naturforscher, Band 41. Otto Warburg

Von O. Krebs. 195 Seiten, 31 Abb. auf 28 Bildtafeln. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1979. Kst. geb. DM 29,-.

Wahrhaftig ein fesselndes und bemerkenswertes Buch: über einen Nobelpreisträger (Biochemiker) von einem Nobelpreisträger (auch Biochemiker) geschrieben. Kann man mehr verlangen in bezug auf Berufensein, die Biographie einer von Wissenschaft durch und durch erfüllten Forscherpersönlichkeit zu verfassen! Sir Hans Krebs, selbst ein Schüler Warburgs, schreibt im Vorwort, dass ihm beim Verfassen der Biographie seine Aufzeichnungen und Notizen über seine vielfachen Erlebnisse mit und bei Warburg sehr zustatten kamen. So konnte er Warburg oft mit dessen eigenen Worten sprechen lassen. Diese persönlichen Beziehungen und die wissenschaftlichen Arbeiten Warburgs bilden die Hauptquellen der Biographie.

Der Autor, Sir Hans, gewohnt an exaktes Publizieren von Forschungsergebnissen, hat die Biographie mit wissenschaftlicher Akribie verfasst. Liest man den ersten Teil, welcher in erster Linie die zahlreichen und überragenden wissenschaftlichen Leistungen Warburgs schildert, so glaubt man in der Tat, eine Abhandlung über fundamentale biologisch-chemische Probleme zu lesen. Gleichzeitig aber erlebt man ein Stück Geschichte der Biochemie, wie man sie sich lebendiger nicht vorstellen kann. Das Vorwort des Autors ist mit Oxford 1978 datiert. Das sind genau 150 Jahre seit der Entschleierung der «vis vitalis» durch Friedrich Wöhlers Entdeckung der Harnstoffsynthese aus anorganischem Material 1828. Welch eine Fülle von Chemie hat inzwischen die lebende Zelle hergegeben! An dieser Chemie hat Warburg einen Pionier-Anteil. Er hatte eine unwahrscheinlich glückliche Hand in der Auswahl geeigneter biologischer Versuchsobjekte und eine ebenso unwahrscheinliche Treffsicherheit, die Probleme auf Anhieb richtig anzupacken.

Im Anschluss an die wissenschaftlichen Leistungen von Warburg schildert Sir Hans die Persönlichkeit Warburgs: «tief schürfende Intelligenz, Originalität und Ideenreichtum», gepaart mit «einem unbeeinträchtigen Willen, sein Leben der experimentellen Wissenschaft zu widmen». – Seine Arbeitszeit betrug etwa 60 Stunden pro Woche.

Seinen strengen Arbeitsstil übertrug er auch auf seine Mitarbeiter. Einer von ihnen charakterisierte Warburg in dieser Beziehung etwa so: «für ihn gab es ausser Tod keinen vernünftigen Grund, nicht zur Arbeit zu erscheinen». Mit Unterricht hat sich Warburg

kaum abgegeben. Er antwortete einmal auf die Bemerkung eines Kollegen, dass auch Unterricht von Wichtigkeit sei: «Meyerhof, Theorell und Krebs waren meine Schüler. Habe ich nicht genug für die nächste Generation getan?» Warburg hielt niemals regelmässig Vorlesungen für Studenten. Auch lehnte er die meisten Einladungen zu Vorträgen ab. Er sprach dann abfällig von «akademischem Tourismus» und von «Wanderpredigern».

Der Leser der Warburgbiographie wird, – wenn er sie so liest wie der Rezensent – zur Gewissensforschung herausgefordert und wird sich erzieherisch beeinflusst fühlen, so auch was den Arbeits- und Schreibstil Warburgs betrifft. Den Studenten möge das Buch Impulse, Schwung und Motive geben, das immer härter werdende Studium besser durchzustehen.

H. Schaltegger

### Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography, Supplement II

Von I. Wichterle, J. Linek, E. Hala. VIII + 286 Seiten. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Oxford, New York 1979. Gebunden: US \$ 61.00.

1973 erschien das Hauptwerk dieser Reihe, 1976 der erste Ergänzungsband. Im vorliegenden zweiten Ergänzungsband wird die Literatur über Flüssig-Dampf-Gleichgewichte von Mehrkomponentensystemen der Jahre 1976 bis 1978 berücksichtigt. Er besteht, wie die früheren Bände, aus einem Tabellenteil und einem Literaturregister. Im Tabellenteil sind die Summenformeln der Mischungskomponenten nach dem Hillschen System geordnet. Um eine bestimmte Mischung zu finden, wird die Summenformel einer beliebigen Mischungskomponente aufgesucht. Darunter sind in der Tabelle alle übrigen Mischungskomponenten aufgeführt. Referenznummern verweisen auf die Literaturangaben im zweiten Teil des Buches (816 Zitate). Das Werk enthält keine Messwerte, sondern führt lediglich zur Originalliteratur.

H. Arm

### Physical and mechanistic organic chemistry

Cambridge Texts in Chemistry and Biochemistry. By Richard A. Y. Jones. 1979. VII + 357 pages. Cambridge University Press Cambridge/New York/New Rochelle/Melbourne/Sydney. Price: £ 25.-.

Das vorliegende Buch von Jones richtet sich an Studierende höherer Semester und an Doktoranden. Es will organische Reaktionsmechanismen, welche in den Einführungskursen vor allem als methodische Hilfsmittel dienen, auf einem höheren Niveau verständlich machen. Der erste Teil des Buches enthält eine Beschreibung der mechanistischen Konzepte und Methoden der physikalisch-organischen Chemie, also Kinetik, lineare freie Energiebeziehungen, Säuren und Basen, Lösungsmittelleffekte und MO-Methoden. Im zweiten Teil werden die wichtigsten Reaktionstypen vom mechanistischen Standpunkt diskutiert. Die behandelten Reaktionen sind: aliphatische nucleophile Substitution, Eliminierung und Addition an die C=C Doppelbindung, aromatische elektrophile und nucleophile Substitution, Anlagerung an Carbonylgruppen, Esterhydrolyse, Umlagerungen und pericyclische Reaktionen.

Wie bei anderen Büchern mit ähnlicher Zielsetzung beschränkt sich der erste Teil auf eine gedrängte Zusammenfassung der wichtigsten Tatsachen, die ohne zusätzliche Kenntnisse z.B. über Kinetik oder MO-Theorie kaum zu einem vertieften Verständnis führen dürfte. Demgegenüber ist die Diskussion der verschiedenen Reaktionen im allgemeinen sehr sorgfältig und modern gehalten. Über die Auswahl der Reaktionen mag man geteilter Meinung sein; sie entspricht u.E. zu sehr der «klassischen» physikalisch-organischen Chemie. Radikalreaktionen werden praktisch nicht erwähnt, und auch das Kapitel über pericyclische Reaktionen ist nicht auf der gleichen Stufe wie die andern.

Trotzdem, empfehlenswert für alle, die sich auf dem Gebiet der Reaktionsmechanismen informieren möchten.

P. Müller

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Neues Hochleistungs GPC Fertigsäulenprogramm

Die weitere Entwicklung von Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Partikeln ermöglicht nun neue analytische Anwendungstechniken für die Gel-Permeations-Chromatographie.

Aufgrund von sehr hohen Säulen-Trennleistungen sind die Polymer-Analysen wesentlich vereinfacht und ein neuer Anwendungsbereich für die Trennungen im niedrigen Molekulargewichts-Bereich erschlossen worden. Das für die Säulen verwendete PL Gel wird in bezug auf Porengrösse, Porenvolumen und Partikelgrösse strengsten Qualitätskontrollen unterzogen.

Alle GPC Säulen werden individuell auf Trennleistung getestet um die beste Reproduzierbarkeit von Säule zu Säule gewährleisten zu können. Bis zu 40000 Böden/m werden garantiert. Es werden analytische Säulen mit PL Gel Teilchengrössen von  $5 \mu$ ,  $10 \mu$  und  $20 \mu$  und Abmessungen von  $7,7 \times 300$  oder  $7,7 \times 600$  mm angeboten.

Präparative Säulen sind mit  $10 \mu$  Teilchen und den Abmessungen von  $22 \times 600$  mm erhältlich. PL Gel gibt es in 7 Porositäten für einen Molekulargewichtsbereich von 20 bis  $> 10^7$ . **Leserdienst 19**

### Schnelle, golddotierte Schaltdioden

Power Semiconductor, Fleurier, liefert schnelle Leistungsdioden mit sogenannter «Softrecovery». Bauelemente im DO4 oder DO5 Gehäuse mit golddotiertem Silizium für schnelle Schaltzeiten in der herkömmlichen Bauart.

Es sind Schaltströme von 6 Amp., 12 Amp. sowie auch höhere Ströme möglich, mit Sperrspannungen von 800 Volt. Diese Dioden können Schaltzeiten von 200 bis 300 Nanosekunden aufweisen, schnellere Schaltzeiten mit hohen Spannungen sind heute durchwegs auch möglich.

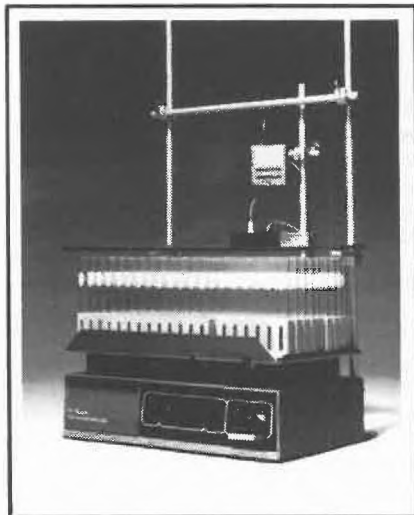


Solche Standard-Leistungsdioden liefert G + P innerhalb kurzer Zeit ab Lager, auch grössere Mengen können ohne Verzögerung geliefert werden.

Bitte verlangen Sie unseren Übersichtsprospekt mit Preisen. **Leserdienst 20**

### Fraktionensammler Alpha 200

- Linearer Fraktionensammler für bis zu 200 Proben;
- Verwendung von 12 bis 18 Gläser ohne Adapter;
- einzigartiger «Liqui-Fuse» Overflow-Detektor;
- abnehmbare Trägerplatte, daher leicht zu reinigen;
- Fraktionierung nach Zeit, Tropfen und Volumen;
- günstiger Preis.



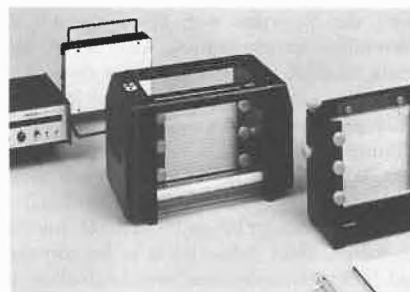
Der Fractometre Alpha 200 ist speziell für Fraktionierungen in Kühlräumen geeignet. Seine 100% ige, elektronische Schaltung kann leicht entfernt werden um ferngesteuerte Kontrollen durchzuführen. Das kleine, kompakte Gerät passt in jeden herkömmlichen Haushalts-Kühlschrank.

Verlangen Sie Unterlagen mit

**Leserdienst 21**

### Vertikal-Elektrophoresesystem Elcam 84

Die Anwendungsmöglichkeiten der Gel-elektrophorese reichen von der analytischen



Auftrennung niedermolekularer Peptide und Oligonukleotide bis zur präparativen Reindarstellung hochmolekularer Proteine und Nukleinsäuren.

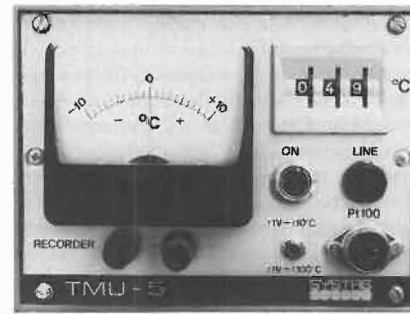
Camag brachte ein neues Vertikal-Gel-elektrophoresesystem heraus, das durch sein variables Baukastensystem erstmals die Möglichkeit bietet, nahezu alle Varianten dieser vielseitigen Trenntechnik anzuwenden. Sowohl analytische Serienanalysen mit grossen Probenzahlen, als auch trennscharfe präparative Fraktionierungen mit kontinuierlich arbeitenden Elutionsverfahren können ausgeführt werden. Zu den mit dem Camag System ausführbaren Trenntechniken gehören Disk- und SDS-Elektrophorese, isoelektrische Fokussierung sowie Isotachophorese; Matrices aus Polyacrylamid, Agarose, Stärke und granulierten Gele wie Dextran oder Sephadex können eingesetzt werden.

Eine solche Vielseitigkeit ist für die Praxis deshalb wünschenswert, weil sich bei der Fortführung eines Forschungsprojekts häufig sowohl analytische als auch präparative Trennprobleme stellen, die dann alle mit dem gleichen System gelöst werden können.

**Leserdienst 22**

### 5/1000 °C Registrieren?

Für das Ermitteln kleinster Wärmetönungen wird öfters eine sehr hohe Auflösung



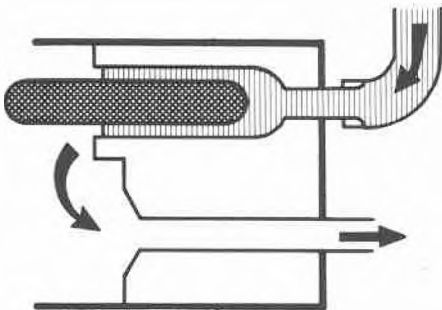
verlangt, egal ob z.B. bei 0°C oder 350°C gearbeitet wird. Dieses Temperatur-Erfassungsproblem lässt sich nur durch einen sehr stabilen Temperatur-Messkompensator, wie ihn das TMU-5 darstellt, lösen. Dank dem Messbrückenprinzip für einen normalen Pt-100-Fühler können damit sehr hohe Auflösungen erreicht werden. Meistens spielt die absolute Temperatur eine untergeordnete Rolle, so dass absolute Genauigkeiten von ca. 0,3°C und die Fühlerabweichung nach DIN 43760 nicht speziell berücksichtigt werden müssen. Selbstverständlich ist dieser Kompensator temperaturlinear und die Zuleitungen zum Messfühler werden dank Dreileiterschaltung weitgehendst kompensiert. Das Gerät lässt sich an alle gängigen Schreiber anschliessen.

Leserdienst 29

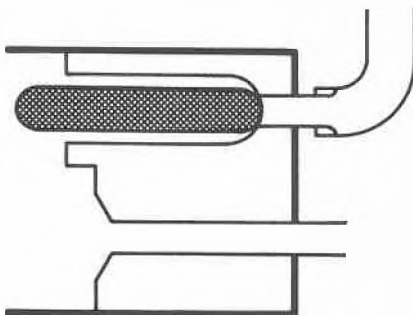
### Eyphka

... sagte Archimedes vor über 2200 Jahren in der Badewanne, als er für eine schwierige Aufgabe plötzlich die einfache und elegante Lösung fand.

Das archimedische Prinzip ist denn auch die Grundlage dieses zuverlässigen Sicherheits-Syphons für AAS-Geräte



Ohne komplizierte Sensoren und aufwendige Elektronik wird das Austreten von Brenngas auch bei trockenem Syphon verhindert.

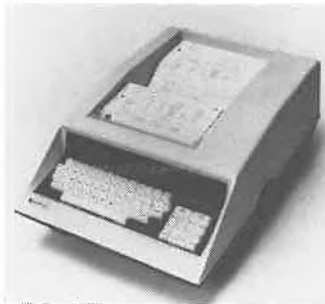


Das System funktioniert ebenso einfach wie sicher und lässt sich auch leicht an jedem AAS-Gerät montieren.

Leserdienst 30

### SP 4100

Spectra-Physics fügt seiner Reihe von Integratoren für die Auswertung von Gas-



und Flüssigkeitschromatographie-Daten ein neues Gerät hinzu:

Seit Januar 1980 gibt es den SP 4100 auch ohne Basic.

Diese neue Version verfügt ebenfalls über sechs vorprogrammierte Rechenmethoden und ein Statistikprogramm. Die Mehrpunkt-Eichung ist entweder linear oder quadratisch möglich, um auch im nicht-linearen Bereich der Detektoren arbeiten zu können.

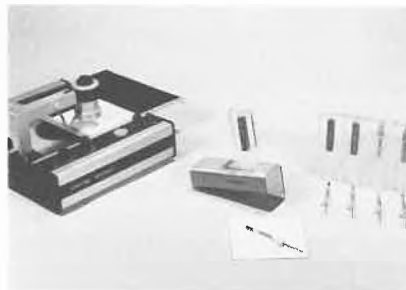
Eine alphanumerische Tastatur und die Sichtanzeige vereinfachen die Bedienung des Gerätes und auf dem eingebauten Printer/Plotter sind die Daten klar ersichtlich.

Der SP 4100 kann jederzeit auf Basic nachgerüstet werden. Dieser Umbau ist einfach und kann von jedermann selbst vorgenommen werden.

Leserdienst 31

### Zuverlässiges Probenauftragen mit Wegwerfkapillaren in der quantitativen Dünnschicht-Chromatographie

Das Camag Kapillardispenser-System eröffnet die Möglichkeit, Wegwerfkapillaren effizient und mit der erforderlichen Präzision in der quantitativen konventionellen oder Hochleistungs-DC einzusetzen. Trotz einfachster Handhabung wird die für eine automatische Chromatogrammauswertung erforderliche genaue Positionierung eingehalten.



Der Halter wird mit einer Wegwerfkapillare geladen, indem man ihn in die Öffnung des Dispensers schiebt. Nach Füllen der Kapillare wird der Halter in den Magnetkopf des Camag Nanomat gesetzt. Auf Knopfdruck senkt sich die Kapillare auf die Schicht mit regelbarem Auflagedruck und für eine vorwählbare Kontaktzeit. Mit

der Repetierautomatik des Nanomat kann der Inhalt einer Kapillare sogar in mehrere Inkremente aufgeteilt werden, was kleine Startflecken bei relativ grossen Probenvolumina ergibt.

Kapillarhalter und Wegwerfkapillaren in Dispensermagazinen gibt es in den Grössen 0,5, 1, 2, 3 und 5 µl.

Leserdienst 32

### Automatisches Probenaufgabe-System AS-100 für die SIGMA-Gas-Chromatographenserie von Perkin-Elmer

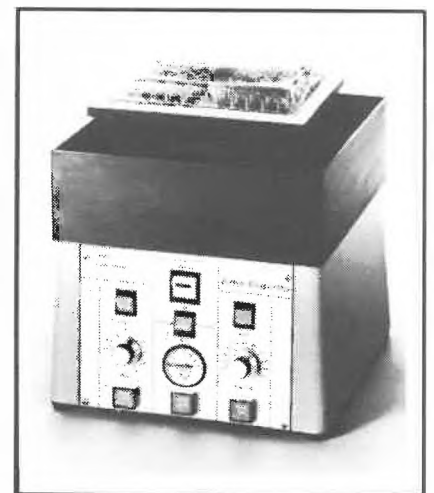
Perkin-Elmer gibt die Einführung des automatischen Probenaufgabe-Systems Modell AS-100 bekannt, das für die Reihe der Sigma-Gas-Chromatographen dieser Firma bestimmt ist. Der durch einen Mikroprozessor gesteuerte Probengeber automatisiert die Dosierung sowie die Injektion flüssiger Proben bis zu 100 Probenbehältern, die ihrerseits in einer kleinen, tragbaren Kassette untergebracht sind. Die Parameter der Probendosierung können von der Bedienungsperson über eine Tastatur eingegeben werden, wobei im Speicher des Mikroprozessors bis zu vier verschiedene Injektionsmethoden mit den folgenden Parametern gespeichert werden können: Anzahl der Injektionen pro Probe, Anzahl der Spülschritte und Dauer der Analyse. Die Methoden können während des Betriebes gewechselt werden. Das minimale Probenvolumen beträgt 250 µl. Verwendet werden 800 µl Probenflaschen.

Leserdienst 33

### Vortex-Evaporator

- Variable Geschwindigkeits-Kontrolle;
- Temperatur-Kontrolle mit 1% Genauigkeit;
- zusätzliche Kühlplatte erhältlich;
- spezielles Vakuum-Kontrollsystem um Siedeverzüge zu vermeiden.

Der Buchler Vortex Evaporator ist ein komplettes Probenvorbereitungs-System.



Dieses universelle Gerät eignet sich zum Heizen, Kühlen, Mischen und Verdampfen in Reagenzgläsern oder Szintillationsröhrchen. Das Gerät bereitet Proben vor für Analysen wie z. B. RIA/CPB, Arzneimittel-Missbrauch-Prüfung, Elektrophorese, DC, Gas-Chromatographie und Qualitätskontrollen.

Verlangen Sie Unterlagen mit

**Leserdienst 34**

### Neuentwickeltes Einspritz-Probenaufgabeventil für die HPLC

Dieses neuentwickelte Probenaufgabeventil ermöglicht alle bekannten Probenaufgabemethoden auf einfachste Art. Auch teilweise Probenschleifenfüllungen mit Mikrolitermengen können aufgrund der Konstruktion dieses Probenaufgabeventiles reproduzierbar und praktisch ohne Verluste durchgeführt werden. Nur die besten Werkstoffe werden für diese Konstruktion verwendet; 316 Stahl für den Ventilkörper und glasfaserverstärktes Fluorpolymer für den Rotor. Dies ermöglicht die Verwendung aller HPLC Lösungsmittel bei Arbeitsdrücken bis zu 500 bar.

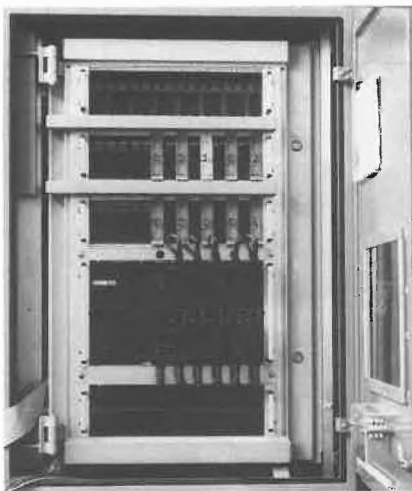
Ein weiterer besonderer Vorteil dieses Ventiles besteht darin, dass sich alle Zuleitungen und Probenschleifen auf der Vorderseite befinden und dadurch sehr gut zugänglich sind.

Die Befestigung des Ventiles kann auf jedes Panel mit Hilfe von 2 Schrauben erfolgen.

**Leserdienst 35**

### Explosions-Risiko bei Lagertanks?

Vielfach müssen explosive Chemikalien in mehreren Lagertanks zwischengelagert werden. Langzeiteffekte, Verunreinigungen und ungenügend bekannte Umgebungsbedingungen können zu gefährlichen Exothermien führen.



Zur sicheren Überwachung allmählich sich aufbauender Exothermien ist das *Oliwa*-

System hervorragend geeignet. Diese *Welt-Neuheit* untersucht mit Hilfe eines Computers unabhängig von Lagergut, Lagertank und Umgebungsbedingungen die Wärmebilanz und löst bei der kleinsten, als kritisch identifizierten Exothermie Alarm aus. Dadurch ist ein Zeitgewinn (bis Stunden) durch Frühwarnung einer voraussichtlichen Explosion möglich. Dank der Alarmgabe in zwei Risikostufen können auch automatisch Schutzmassnahmen ausgelöst werden. Das System ist bis auf fünf unabhängige Lagertanks ausbaubar. Daher erhebt sich mit Recht die Frage, ob es heute noch verantwortbar ist, Menschenleben, Umwelt und Material zu gefährden, wenn nun diese neueste Technologie solche Gefahren erkennen und bekämpfen kann!

**Leserdienst 36**

### Intelligent gestalteter, moderner Arbeitsplatz

Manuelle Serienarbeiten werden bis jetzt meistens noch immer an der altherwürdigen, mit einem Schraubstock bestückten, Werkbank durchgeführt.

Das Aufstellen dieser Werkbänke beansprucht nicht nur viel teuren Fabrikationsraum, sondern, es lassen sich auch nur in den seltensten Fällen Arbeitsplätze nach den neuesten wissenschaftlichen Erkenntnissen gestalten.

Der neue, kompakte Universalarbeitsplatz «Hilti-Ergomat» kennt alle diese Nachteile nicht mehr. Die drei Auflage- und zugleich Arbeitstische lassen sich einzeln, in der optimalen, MTM-gerechten Stellung arretieren. Dies ermöglicht es dem Mitarbeiter, seine Werkstücke in idealer Griffweite platzieren zu können.

Eine gepolsterte Spezialsitzschale lässt auch längerdauernde, sitzende Arbeiten angenehm werden. Da die Körperbaumasse der wenigsten Mitarbeiter den Vorstellungen Leonardo da Vinci's und der DIN-Normen entsprechen, ist es ganz selbstverständlich, dass der Sitz, die Sitzhöhe sowie die angebaute Fussstütze, massgenau und schnell dem Körperbau der jeweiligen Arbeitskraft angepasst werden kann.

Sehr hohe Aufmerksamkeit bei der Gestaltung von «Hilti-Ergomat» haben wir den Sicherheitseinrichtungen geschenkt. Da Schutzbrillen oft Kopfschmerzen verursachen und daher nur ungenügend getragen werden, sind beim «Hilti-Ergomat» Augen und Gesicht durch eine grosse Plexiglasschutzscheibe bestens geschützt. In diese Schutzscheibe ist zugleich eine Neonlampe eingearbeitet, welche das Arbeitsblickfeld blendfrei beleuchtet. Die gutdurchdachte Konzeption der Sicherheitseinrichtungen schützen die Mitarbeiter nicht nur vor Unfällen (vor allem Augenunfällen), sondern helfen auch Schmutz und Späne von Gesicht und Kleidern fernzuhalten. Es ist selbstverständlich, dass Strom und Pressluftan-



schlüsse im «Hilti-Ergomat» eingearbeitet sind. Neu ist allerdings der Anschluss für Musik. Mitarbeiter, welche eintönige Arbeit zu verrichten haben, schätzen es sehr, über Kopfhörer mit Musik verwöhnt zu werden.

«Hilti-Ergomat» ist mit einem sehr kleinen Platzbedarf zufrieden. Der «Hilti-Ergomat» wird überall dort verwendet, wo Handarbeiten serienmässig verrichtet werden. Wir denken hier an Montage-, Verputz-, Niet- und Kontrollarbeiten oder aber an Arbeiten an Montage- und Fließbändern. Betriebe, die für ihre manuellen Serienarbeiten den «Hilti-Ergomat» einsetzen, sind sich gewohnt, dass der jeweilige Mitarbeiter den Leistungsgrad, ohne höheren körperlichen Einsatz, zwischen 15 und 40% steigern kann.

Sicher möchten auch Sie dieses Ziel erreichen. **Leserdienst 37**

## Neue Firmenschriften

### Vorstoss ins Unwägare Neue Hoechst-Broschüre über die Rolle der modernen Analytik

Innerhalb von 20 Jahren konnte die Empfindlichkeit und damit die Nachweisgrenze analytischer Methoden um das Millionenfache gesteigert werden. Vieles, was früher nicht erfasst werden konnte, lässt sich heute einwandfrei bestimmen – mit einer Genauigkeit von 12 Stellen hinter dem Komma. Das entspricht dem Kunststück, unter 100000 Tonnen Weizen ein einziges Roggenkorn ausfindig zu machen.

Dieser «Vorstoss ins Unwägare» dürfe – so Professor Dr. Klaus Weissermel – nicht zu einer Verunsicherung führen. Es komme vielmehr auf die richtige Gewichtung an,

wenn heute früher nicht feststellbare Spuren von Verunreinigungen in einem Stoff gefunden würden. «Allein aus der Messbarkeit kleinster Mengen an Schadstoffen, z. B. in Nahrungs- oder Genussmitteln, ist 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 zeigt, wäre ein Leben auf dieser Erde nicht vorstellbar.»

«Vorstoss ins Unwägbar» ist auch der Titel der neuen Ziffernbroschüre Nr. 4 der Hoechst AG, in der neben Forschungschef Professor Dr. Klaus Weissmerl führende Mitarbeiter des Unternehmens zu Wort kommen.

Professor Dr. *Eberhard von Wasielewski* befasst sich mit der Schlüsselrolle der Analytik bei der Entwicklung und Erprobung von Arzneimitteln.

Dr. *Siegbert Gorbach* geht auf Rückstandsprobleme durch Pflanzenschutz-Präparate in Lebensmitteln ein.

Dr. *Karlheinz Trobisch*, der Konzernbeauftragte für Umweltschutz, schildert analytische Methoden zur Kontrolle von Abwasser und Abluft im Stammwerk der Hoechst AG.

Die Entwicklung der Analytik, ihre Wege und Werkzeuge, behandelt Professor Dr. *Hans Kelker*. Zum Schluss seiner Ausführungen heisst es: «Die Hersteller von chemischen Substanzen werden heutzutage

mit überall lauenden Gefahren konfrontiert, die selbst geringe Mengen, ja Spuren von Chemikalien für die Menschheit bedeuten können. Eine effektive Beseitigung oder Verhinderung solcher Risiken setzt die Kenntnis der Tatsachen, der realen Konzentrationen und Mengen voraus. Genau diese Kenntnis liefert die Analytik.»

Was sich Prof. Weissmerl zur Beurteilung solcher Erkenntnisse gewünscht hatte, war «das richtige Augenmass für Gebote, Verbote und Sicherheitsvorkehrungen».

Man könnte hinzufügen: Mit voreiligen Schlussfolgerungen und Schlagzeilen ist niemand gedient.

Die neue Ziffernbroschüre Nr. 4 «Vorstoss ins Unwägbar – die Rolle der modernen Analytik» ist herausgegeben und zu beziehen von der Abteilung für Öffentlichkeitsarbeit der Hoechst AG, D-6230 Frankfurt 80, oder mit **Leserdienst 60**

### Ein Periodensystem für den AA-Analytiker

Neben Ordnungszahl und Atomgewicht sind bei jedem Element die Wellenlänge der empfindlichsten Linie für die Atomabsorption und die entsprechende Nachweisgrenze eingetragen. Die Art der benötigten Flamme wird durch die Farbgebung gekennzeichnet.

Die Tabelle von 50 × 50 cm kann gratis bezogen werden mit **Leserdienst 41**

### Massenspektrometrie '80 – ein neuer zweisprachiger (Deutsch/Englisch) Katalog von Varian MAT

Diese neue illustrierte Broschüre beschreibt auf 18 Seiten das aktuelle Fabrikationsprogramm eines führenden Herstellers von Massenspektrometern und dazugehörigen Datensystemen.

*Massenspektrometrie '80* erläutert technische Spezifikationen und Anwendungsmöglichkeiten für das programmgesteuerte Quadrupol-GC/MS-System MAT 44 S, die Sektorfeld-GC/MS-Systeme MAT 112 S und MAT 212 sowie für das Hochleistungs-Massenspektrometer MAT 312. Für die Datenerfassung und -auswertung stehen das SpectroSystem MAT 188 für Multi-User-Betrieb sowie das universelle SpectroSystem MAT 200 für Multi-Instrument- und Multi-User-Betrieb zur Verfügung.

Für die Präzisionsbestimmung von Isotopenverhältnissen in Gasen bzw. Feststoffen werden die rechnergesteuerten Spezialgeräte MAT 250 und MAT 260 vorgestellt. Das vollautomatisch arbeitende Analysen- und Überwachungssystem MAT 250 UF wird für die kontinuierliche Bestimmung der Uranisotopenhäufigkeiten in UF<sub>6</sub> eingesetzt.

Der Katalog gibt weiter einen kurzen Überblick über mehr als 30 Jahre Einsatz für die Massenspektrometrie und informiert über die umfangreichen Service- und Kundentrainingsangebote. Er kann angefordert werden mit: **Leserdienst 42**

## Chemie-Wirtschaft

### Generalversammlung von Ciba-Geigy AG, Basel

Die Ciba-Geigy AG hielt am 21. Mai in Basel ihre ordentliche Generalversammlung ab, an der im Grossen Festsaal der Schweizer Mustermesse 1421 anwesende Aktionäre insgesamt 2292100 Stimmen vertraten. Der Bericht über das Geschäftsjahr 1979 wurde von der Versammlung genehmigt. Der Konzernumsatz betrug 1979 9891 Mio. Franken oder 11 Prozent mehr als im Vorjahr. Der Umsatz des Stammhauses erhöhte sich um 247 Mio. Franken auf 3913 Mio. Franken. Der Reingewinn der Ciba-Geigy AG beziffert sich auf 127 Mio. Franken. Dem Vorschlag des Verwaltungsrates auf Ausschüttung einer unveränderten Dividende von Fr. 22.– pro Aktie bzw. Partizipationsschein auf das Aktien- und Partizipationskapital von total 526,4 Mio. Franken wurde zugestimmt. Verwaltungsrat und Direktion wurde Décharge erteilt.

Auf das Datum der Generalversammlung haben Prof. Dr. *Max Staehelin*, Dr. *Hans*

*Buess*, Dr. *Jürg G. Engi* und Dr. *Herbert Wolfer* altershalber ihren Rücktritt aus dem Verwaltungsrat erklärt. Im Juli 1979 ist Prof. Dr. *Robert Burns Woodward*, Cambridge, Mass., USA, verstorben. Neu in den Verwaltungsrat wurden Prof. Dr. *Max M. Burger*, Bottmingen, *Hans Strasser*, Arlesheim, und Prof. Dr. *Hugo E. R. Uytendhoeven*, Weston, Mass., USA, gewählt. Dr. *Willy G. Stoll*, Fürsprech *Hans Heinz Meiner*, Prof. Dr. *Olivier Reverdin*, Dr. *Hans Robert Schwarzenbach* und Dr. *Victor H. Umbricht*, deren Amtsdauer aufgrund von Art. 20 der Statuten mit heutigem Datum turnusgemäss abgelaufen war, wurden für eine neue Amtsdauer bestätigt.

Dr. *L. v. Planta* wies in seiner Präsidialadresse auf die verschiedenen Probleme hin, denen Ciba-Geigy im Verlauf des vergangenen Geschäftsjahres zu begegnen hatte. So auf die speziell in der zweiten Jahreshälfte infolge Inflation und Anstieg der Rohstoffpreise eingetretene Erhöhung der Gestehungskosten, die aus verschiedenen Gründen – nicht zuletzt wegen den vielerorts bestehenden staatlichen Preis-Einfrierungen – nicht voll auf die Verkaufs-

preise abgewälzt werden konnten. Auch die anhaltende un stabile Lage auf dem Währungssektor, die politischen Spannungen, die mannigfachen Einflüsse der Ölpreiserhöhungen und die damit verbundene unsichere Konjunkturlage schlugen sich im Geschäftsverlauf nieder. Mit internen Massnahmen wird Ciba-Geigy versuchen, allen Entwicklungen gewachsen zu sein, um nicht von möglichen Ereignissen, wie anlässlich der ersten Ölkrise Ende 1974, überrascht zu werden.

Dr. *S. Koehlin*, Vorsitzender der Konzernleitung, wies einerseits auf die gute Stellung der Ciba-Geigy-Produkte und -Dienstleistungen im Markt hin. Diese konnten sie auch im ersten Quartal des neuen Jahres behaupten, stieg doch der Umsatz um 25 Prozent. Andererseits ist es jedoch 1979 nicht gelungen, für die angebotenen Produkte und Dienstleistungen angemessene Preise zu erzielen. Ciba-Geigy will daher die Rentabilität im Sinne einer Trend-Umkehr entscheidend verbessern. Dazu gehören ein aggressiveres und flexibleres Marketing, eine straffere Kostenkontrolle und strukturelle Massnahmen.

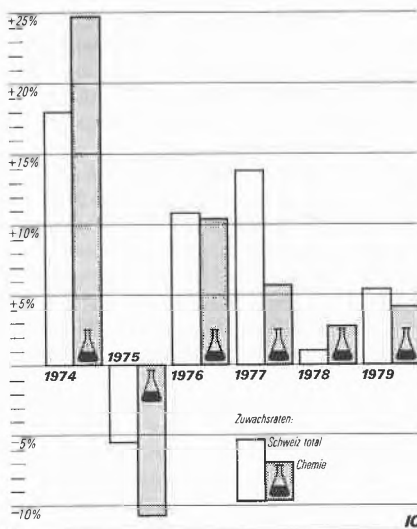
### Nestlé-Konzern diversifiziert weiter in den Pharmasektor – bald 1 Mrd Fr. Umsatz

Während die Basler «Sandoz AG» mit einem Pharma-Anteil von zuletzt 48 % des Konzernumsatzes weiterhin durch Übernahme der «McCormick & Co» in den USA den Umsatz der Nahrungsmittelsparte um rund 150 % auf über 1,2 Mrd Fr. auszuweiten versucht, schlägt der schweizerische Nahrungsmittelkonzern «Nestlé SA» den umgekehrten Weg ein: Das 1978 erworbene Pharma-Unternehmen «Alcon Laboratories Inc.» in Texas (vgl. Chem. Ind. 4/1980, S. 240/241) hat 1979 durch Integration von Allergie- und Dermatologieprodukten anderer Hersteller den Umsatz auf umgerechnet etwa 160 Mio \$ ausgedehnt. Ausserdem übernahm Alcon zur Abrundung des eigenen Kontaktlinsengeschäftes die «Burton, Parsons & Co» (Pflagemittel für Kontaktlinsen, Umsatz 55 bis 60 Mio \$). Ferner stiess die brasilianische «Biosintetica SA» zur Nestlé-Gruppe. Biosintetica soll künftig eng mit der französischen «Synthelabo SA» zusammenarbeiten, die über «L'Oreal SA» ebenfalls zum Nestlé-Einflussbereich zählt und gegenwärtig durch die Fusion mit der Metabio-Joullie-Gruppe einen Umsatzsprung auf über 1,5 Mrd F für 1980 anstrebt.

Unter dem Dach von Nestlé, die laut Geschäftsbericht im Pharmageschäft ein «weites Tätigkeitsfeld» sieht, wird damit eine Gruppierung entstehen, die weltweit dieses Jahr 950 bis 1000 Mio Fr. auf dem Gesundheitssektor umsetzen dürfte. EC

### Aussenhandel Chemie und Gesamtwirtschaft

Sinkende Zuwachsraten im Aussenhandel  
Während die Zuwachsraten des Chemie-Aussenhandels in früheren Jahren vorwie-



gend über denjenigen der Schweizer Gesamtausfuhr lagen (1972: Gesamtwirtschaft +10,9 %, Chemie +16,3 %, 1974: +18,0 % bzw. +24,8 %; Ausnahme 1973: +14,4 % bzw. +10,0 %), verzeichnete die Chemie ab 1975 geringere Wachstumsraten als die Gesamtexporte. Ein empfindlicher Rückschlag war 1975 festzustellen, der sich bei der Chemie mit 10,7 % noch stärker bemerkbar machte als bei der Gesamtausfuhr (-5,4 %). In den beiden folgenden Jahren schnitt die Chemie schlechter ab als die Gesamtwirtschaft: 1976 lag die Zuwachsrate der Chemie (+10,4 %) leicht unter derjenigen der Gesamtausfuhr (+10,8 %); 1977 jedoch war die Differenz wieder bedeutend grösser, indem die Gesamtwirtschaft einen Zuwachs von 13,8 % aufwies, die Chemie jedoch nur 5,7 %. 1978 lagen die Chemie-Exporte mit einem Zuwachs von 2,6 % wieder leicht über den gesamt-

wirtschaftlichen Exporten (+1,1 %), während sich 1979 wieder eine umgekehrte Tendenz abzeichnete (Chemie: +4,2 %, Gesamtwirtschaft: +5,4 %).

Diese Zahlen zeigen, dass sich die Wirtschaftslage im Verlaufe des Jahres 1979 gegenüber dem Vorjahr fühlbar entschärft hat; dies ist vor allem einer stabileren Währungsentwicklung und der verbesserten Kapazitätsauslastung zuzuschreiben. Eine bedeutende Rolle spielen nach wie vor branchenspezifische Fragen, indem die chemische Industrie praktisch weltweit zunehmenden Reglementierungen – gerade auch auf dem Gebiet des Umweltschutzes – unterworfen ist. Ins Gewicht fällt zudem die neue drastische Erhöhung der Erdölpreise, die für die chemische Industrie eine enorme Verteuerung der wichtigen Roh- und Basisstoffe bewirkte.

### Der Energieverbrauch der schweizerischen chemischen Industrie im Jahre 1978

#### Rohenergieverbrauch der Chemie

Ende 1978 hat der Schweizerische Energie-Konsumenten-Verband von Industrie und Wirtschaft (EKV) vom Bundesrat den Auftrag erhalten, eine jährliche Energieverbrauchsstatistik zu erarbeiten. Bei der ersten Erhebung, die sich auf das Jahr 1978 bezieht, wurden vor allem Branchen mit grossem Energieverbrauch berücksichtigt. Aufgrund dieser Umfrage, welche in enger Zusammenarbeit mit den Branchenverbänden durchgeführt worden ist, können noch keine definitiven Rückschlüsse auf die Bemühungen, Erdöl durch andere Energieträger zu substituieren, gezogen werden. Trotzdem geben die erarbeiteten Zahlen einen Anhaltspunkt darüber, was die Industrie zur besseren Nutzung der Primärenergieträger unternimmt. Aufgrund einer Erhebung für das Jahr 1974, die im Zusammenhang mit dem GEK-Bericht erarbeitet wurde, wird z. B. ersichtlich, dass sich die Bemühungen, Erdöl zu substituieren, im Zeitraum 1974/78 bereits in konkreten Zahlen nachweisen lassen. Der Erdgasverbrauch der chemischen Industrie ist während dieser Zeitperiode von 0,1 % auf beachtliche 28,76 % angestiegen, was eine Reduktion des Ölverbrauchs von 16,59 Prozentpunkten bewirkte.

Der Vergleich zwischen dem Rohenergieverbrauch der chemischen Industrie und demjenigen der anderen erfassten Branchen (Aluminium, Bau, Brauerei, Chemiefaser, Glas, Keramik, Lebensmittel, Maschinen, Papier, Karton, Textil, Zement, Ziegel/Stein) erlaubt einige interessante Schlüsse. So lag z. B. die Chemie – was den Energieträger Elektrizität (ohne thermische Eigenstromerzeugung) betrifft – mit 21,6 % des Rohenergieverbrauchs dieser Branche unter dem Durchschnitt (25,23 %). Bei der Fernwärme betrug der Anteil 0,82 % (Durchschnitt: 0,23 %) und bei der Kohle 2,13 % (Durchschnitt: 2,07 %). Besonders deutlich zeigen sich die Substitutionsbemühungen der Chemie aber bei den übrigen Energieträgern: Erdgas 28,76 % (Durchschnitt aller erfassten Branchen: 10,19 %), erzeugte Eigenenergie (ohne hydraulische Eigenstromerzeugung) 16,78 % (Durchschnitt: 5,3 %), Öl 29,91 % (Durchschnitt: 56,98 %).

Im Jahre 1978 hat sich der Rohenergieverbrauch im Vergleich zu 1974 prozentual wie folgt verändert:

#### Rohenergieverbrauch 1974/78 in %

Branche	Elektrizität		Öl		Übrige *	
	1974	1978	1974	1978	1974	1978
Aluminium	82,2	77,84	10,4	11,95	3,4	10,21
Brauerei	15,0	16,05	80,0	68,10	5,0	15,85
Chemie	26,9	21,60	46,5	29,91	26,6	48,49
Lebensmittel	11,3	15,92	75,6	79,34	13,1	4,74
Maschinen	33,1	36,79	57,7	49,82	9,2	13,39
Papier	28,7	25,20	57,6	51,99	13,7	22,81
Textil	38,5	32,85	60,1	61,70	1,4	5,45
Zement	8,0	9,47	85,0	74,29	7,0	16,24
Durchschnitt	30,46	29,47	59,11	53,38	9,92	17,15

\* Fernwärme, Erdgas, Kohle, erzeugte Eigenenergie.

# Forschung, Wissenschaft

## Neuere Methoden zur Ringerweiterung organischer Verbindungen\*

Heinz Heimgartner

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057, Zürich

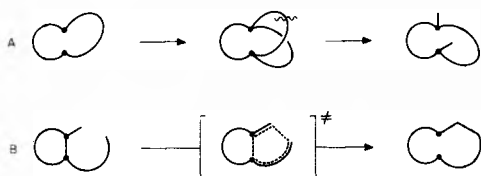
### Abstract

The actual interest in the construction of cyclic compounds via ring expansion reactions is demonstrated in the first chapter by means of typical examples. In the second part, some reactions of 3-amino-2H-azirines are discussed, which lead by selective cleavage of one of the azirine bonds to five-, six-, seven- and eight-membered nitrogen heterocycles. The third part covers recent advances concerning repeatable ring expansion reactions, the most attractive approach to macrocyclic systems.

Die Synthese cyclischer organischer Verbindungen ist ein wichtiges Teilgebiet der präparativen organischen Chemie, dem das Interesse der Chemiker schon seit langem gilt. In jüngster Zeit hat vor allem die Synthese macrocyclischer Systeme – insbesondere macrocyclischer Lactone (Macrolide, vgl. z. B. [1]) – einen Aufschwung erlebt, der zu einer Vielzahl neuer Syntheseverfahren für carbocyclische und heterocyclische Verbindungen führte. Neben Cyclisierungsreaktionen offenkettiger Vorläufer haben vor allem Ringerweiterungsreaktionen Anwendung gefunden (siehe z. B. [2–5]<sup>1</sup>). Die Fülle von synthetisch brauchbaren Ringerweiterungen, die laufend neu zu den in den Lehrbüchern der organischen Chemie verankerten Methoden hinzukommt, macht es unmöglich, innerhalb dieses Aufsatzes umfassend darüber zu informieren. Vielmehr sollen in diesem Artikel einige wenige, subjektiv herausgegriffene Beispiele erwähnt werden.

### 1. Einleitung

Grundsätzlich lassen sich Ringerweiterungen gemäss Weg A durch Spaltung einer Brücke in einem bicyclischen Vorläufer realisieren oder aber durch Umlagerungsreaktionen via bicyclische Übergangszustände (Weg B) [6].



\* Vorgetragen anlässlich der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 15. Februar 1980 in Zürich.

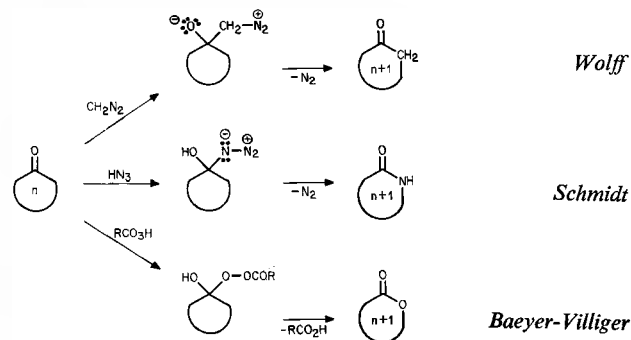
<sup>1</sup> Zusammenstellungen von Ringerweiterungsreaktionen enthalten z. B. die Arbeiten [6–8].

Eine weitere Klassifizierung ergibt sich aufgrund der Erhöhung der Ringgliederzahl, wobei es sich bei den «eingeschobenen» Atomen um Kohlenstoff- oder Heteroatome handeln kann. Im folgenden sind einige Beispiele wiedergegeben.

### Ringerweiterungen um ein Atom

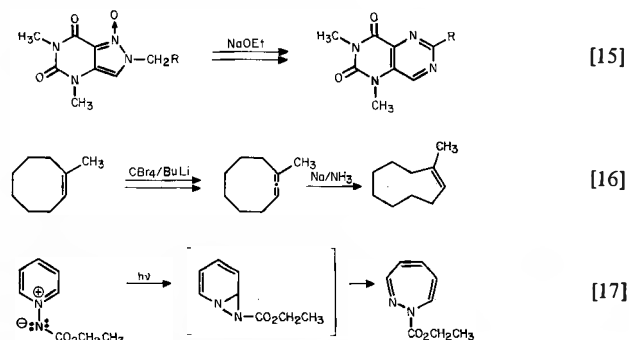
Zu den Ringerweiterungen von Carbocyclen um ein Ringglied gehören so bekannte Reaktionen wie z. B. die in Schema 1 skizzierten sowie Umlagerungen vom Wagner-Meerwein-Typ (siehe z. B. [3,9,10]), die me-

Schema 1:



chanistisch als Umlagerungen unter Bindungswandlung zu «elektronendefizienten» Atomen bzw. – zumindest formal – als [1,2]-sigmatropische Umlagerungen betrachtet werden können [11]. Das aktuelle Interesse an diesen Reaktionen ist durch viele Beispiele in der neueren Literatur belegt (siehe z. B. [12–14]).

Schema 2:

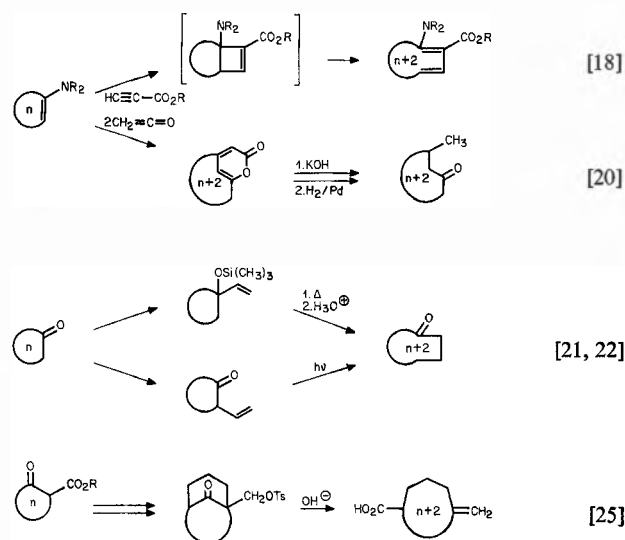


Stellvertretend für die vielen weiteren Typen von Reaktionen zur Überführung von  $n$ -gliedrigen in  $(n + 1)$ -gliedrige Ringe sind in Schema 2 eine basenkatalysierte Ringerweiterung von Pyrazol- in Pyrimidinderivate [15], die Carbenaddition an Cycloalkene gefolgt von Ringöffnung zum cyclischen Allen bzw. zum  $(n + 1)$ -gliedrigen Olefin [16] sowie die photochemische Umlagerung von Pyridinyliden [17] wiedergegeben.

#### Ringerweiterungen um zwei Atome

Unter den Ringerweiterungen um zwei Ringglieder befinden sich viele Beispiele, bei welchen die Schlüsselreaktion in einer Cycloaddition besteht. Beispielsweise seien die Umsetzungen von cyclischen Enaminen mit Propiolsäureester [18,19] oder mit Keten [20] angeführt (Schema 3). Formale [1,3]-sigmatropische Umlagerungen liegen den Ringerweiterungen via silylierte tertiäre Allylalkohole [21] oder via photolytische 1,3-Acylwanderung in 2-Vinylcycloalkanonen [22] zugrunde. Auch bei der thermischen Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung (bzw. deren Heteroatom-Varianten) tritt formal eine 1,3-Wanderung einer Cyclopropanbindung ein [23,24]. Als Vertreter einer Ringerweiterung um zwei Ringglieder via ein bicyclisches Zwischenprodukt ist in Schema 3 die basenkatalysierte Fragmentierung eines Bicyclo[ $n.3.1$ ]alkanon-Derivates aufgeführt [25] (vgl. dazu auch [26]).

#### Schema 3:

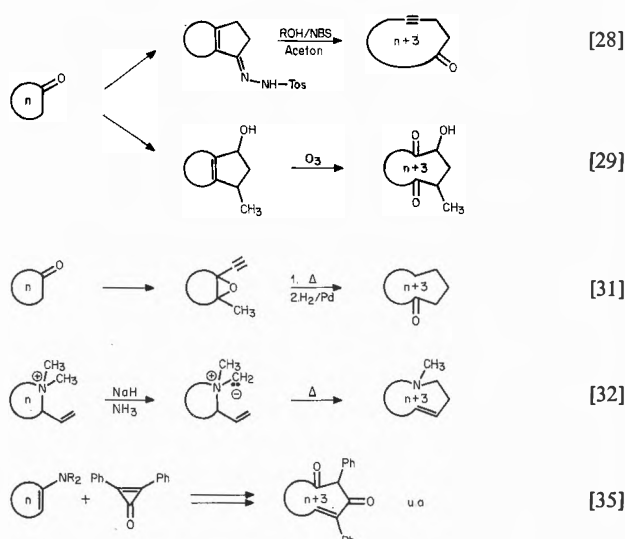


#### Ringerweiterungen um drei Atome

Besonderes Interesse fanden im Zusammenhang mit Musconsynthesen Ringerweiterungen vom 12- zum 15-gliedrigen Carbocyclus. Dabei haben sich die Sequenzen via Ringanellierung [27] und Spaltung der beiden Ringen gemeinsamen Bindung durch transannuläre Fragmentierung (z. B. die in Schema 4 skizzierte  $\alpha,\beta$ -Enon-Alkinon-Fragmentierung) [28] bzw. oxidative Spaltung der zentralen Bindung [29] als geeignete Konzepte er-

wiesen. Auch das bei einer der Mitomycin-Synthesen als Zwischenprodukt benötigte 1-Benzazocin-5-on-Derivat kann durch photolytische oxidative Spaltung der C,C-Doppelbindung des entsprechenden Tetrahydrocyclopent[b]indols erhalten werden [30]. Über eine Reihe pericyclischer Reaktionen verläuft die Thermolyse von 1-Alkynyl-2-methyl-1,2-epoxycycloalkanen zum  $(n + 3)$ -gliedrigen Ring [31]. Ringerweiterungen von Aza- und Thiacyclen um drei Ringglieder sind mittels [2,3]-sigmatropischer Umlagerung der entsprechenden Ylide realisiert worden [32,33]. Die als Methode zur Synthese  $(n + 3)$ -gliedriger  $\beta$ -Diketone vorgestellte Umsetzung von Enaminen cyclischer Ketone mit Cyclopropanonen [34] führt zwar zur erwünschten Ringerweiterung, aber der  $(n + 3)$ -gliedrige Carbocyclus fällt nur als Nebenprodukt an [35].

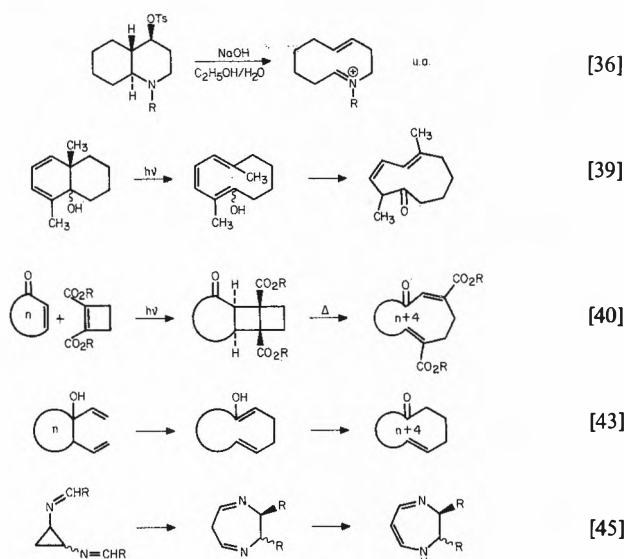
#### Schema 4:



#### Ringerweiterungen um vier Atome

Synthesen  $(n + 4)$ -gliedriger Ringsysteme aus bicyclischen Vorläufern sind in Analogie zu den im voranstehenden Abschnitt erwähnten Fragmentierungen oder oxidativen Spaltungen möglich; ein Beispiel ist in Schema 5 wiedergegeben (vgl. dazu [37,38]). Einen Zugang zu 10-gliedrigen Carbocyclen stellt die reversible elektrocyclische Ringöffnung des Cyclohexadien-systems in 1,2,3,4,4a,8a-Hexahydronaphthalinen dar [39], wobei im Falle der 4a-Hydroxyderivate das primär gebildete Enol zum entsprechenden Dienon umlagert. Die Photolyse eines Gemisches von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten cyclischen Ketonen und Cyclobuten-1,2-dicarbon säureestern führt zum  $(2 + 2)$ -Cycloaddukt, das eine thermische Cycloreversion zum  $(n + 4)$ -gliedrigen Dienon eingeht [40]. Zu den wichtigsten Ringerweiterungen um vier Ringglieder gehören aber sicher die [3,3]-sigmatropischen Umlagerungen vom Typ der

Schema 5:



Claisen- und Cope-Umlagerung [41]<sup>2</sup>. Diese Reaktionen sind prinzipiell reversibel; die Lage des Gleichgewichtes hängt von den Energieverhältnissen von Edukt und Produkt ab. Dabei beeinflussen Ringspannungen und Folgereaktionen der Primärprodukte die Gleichgewichtslage am nachhaltigsten. In Schema 5 ist je ein Beispiel für eine «Oxy-Cope-Umlagerung» [43] (vgl. auch [44]) und eine «2,5-Diaza-Cope-Umlagerung» in einem Divinylcyclopropan-System [45] (vgl. auch [46]) wiedergegeben.

Die bisher zitierten Beispiele sollen die Vielfalt der Möglichkeiten zur Ringerweiterung aufzeigen. In den folgenden zwei Abschnitten soll nun einerseits auf Ringerweiterungsreaktionen von 3-Amino-2H-azirinen und andererseits auf einige repetierbare Ringerweiterungen ausführlicher eingegangen werden.

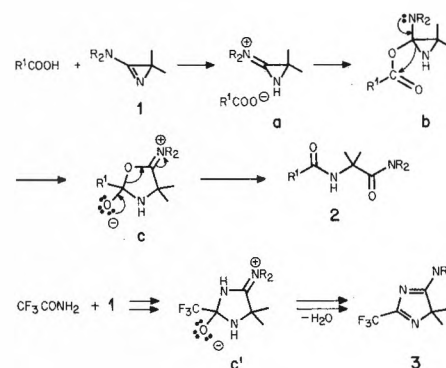
## 2. Ringerweiterungen von 3-Amino-2H-azirinen

3-Amino-2H-azirine (**1**) reagieren über das nucleophile Ringstickstoffatom mit einer Reihe von Elektrophilen [47]. Mit Ausnahme der Komplexbildung mit Metallhalogeniden [48,49] verlaufen alle bekannten Reaktionen unter Öffnung des 3-gliedrigen Ringes, wobei je nach Reagens und Substitution am Aziridinring bevorzugt die N(1),C(2)- oder die N(1),C(3)-Bindung gespalten wird. Für die Reaktion mit Carbonsäuren, die zu Diamiden des Typs **2** führt [50], ist ein Mechanismus via das Zwitterion **c** wahrscheinlich (Schema 6). Der hier beschriebene Reaktionstyp tritt offenbar nur dann auf, wenn **1**. das Reagens genügend acid für eine Protonierung von **1** ist, 2. das dabei gebildete Anion ein gutes Nucleophil ist und 3. das Aziridin-Zwischenprodukt ein umlagerungsfähiges System vom Typ **b** ist. Dass bei Erfüllung dieser Bedingungen der Reaktions-

<sup>2</sup> Eine Zusammenstellung von Ringerweiterungen via [3,3]-sigmatropische Umlagerungen findet sich auch in [42].

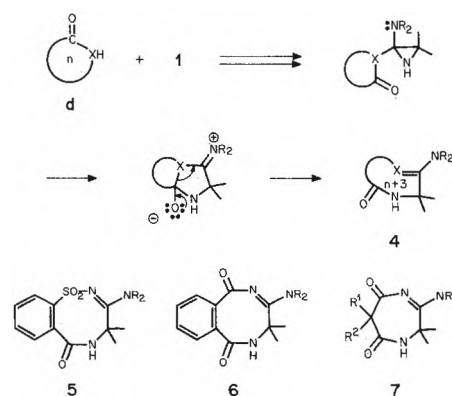
typ allgemeiner Natur ist, wurde anhand der Reaktionen von **1** mit enolisierbaren 1,3-Dicarbonylverbindungen [51], mit Phenolen [52], mit Sulfinsäuren [51], mit Thiocarbonsäuren und aktivierten Carbonsäureamiden [53] gezeigt. Im letzten Falle wird als einziges Produkt das entsprechende 4H-Imidazol vom Typ **3** gebildet.

Schema 6:



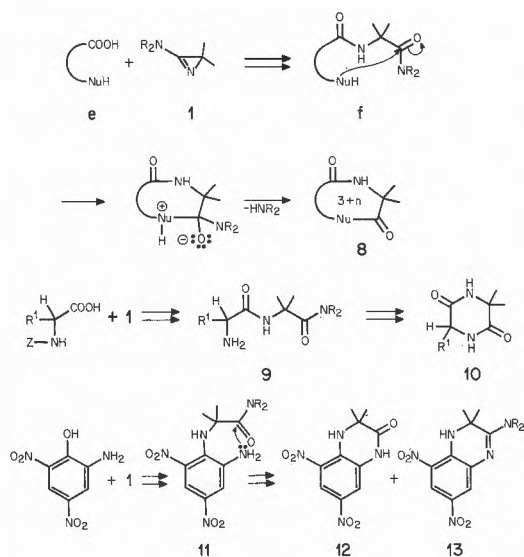
Wenn es nun gelingt, genügend acide, n-gliedrige cyclische Verbindungen vom Typ **d** mit **1** umzusetzen, müssten via den analogen Reaktionsmechanismus ( $n+3$ )-gliedrige Heterocyclen vom Typ **4** entstehen (Schema 7). Tatsächlich haben sich Imide als geeignete Substrate erwiesen. So liefern die Umsetzungen von **1** mit Saccharin, Phthalimid und Malonimiden in guten Ausbeuten die Benzodiazocin-Derivate **5** und **6** [54] bzw. 1,4-Diazepinderivate vom Typ **7** [55]. Die Struktur dieser neuartigen Heterocyclen wurde im Falle von **5** ( $R = \text{CH}_3$ ) und **7** ( $R = \text{CH}_3$ ,  $R^1 = R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ) durch Röntgen-Kristallstrukturanalysen ermittelt. Einen Hinweis dafür, dass der erste Reaktionsschritt in der Protonierung des Aminoazirins **1** besteht, liefert der Befund, dass auch unter energischeren Reaktionsbedingungen weder N-substituierte Phthalimide noch N-substituierte Malonimide die entsprechende Ringerweiterungsreaktion eingehen.

Schema 7:



Eine zweite Möglichkeit zur Ringerweiterung des Azirins **1** zu höhergliedrigen Heterocyclen bietet die Umsetzung mit bifunktionellen aciden Verbindungen, wobei die Primärprodukte (z. B. vom Typ **f** bei der Reaktion mit Carbonsäuren vom Typ **e**) in einer Sekundärreaktion cyclisiert werden können (z. B. zu Verbindungen vom Typ **8**, Schema 8). So werden aus den als Modellverbindungen eingesetzten  $\alpha$ -Aminosäuren via Diamide vom Typ **9** die Diketopiperazine **10** erhalten [53]. Das aus Pikraminsäure und **1** in Analogie zu den Reaktionen mit anderen aktivierten Phenolen [52] gebildete Anilinderivat **11** ( $R = \text{CH}_3$ ) cyclisiert bei Temperaturen um  $100^\circ$ , wobei unter Abspaltung von Dimethylamin oder Wasser die Chinoxalin-Derivate **12** und **13** entstehen [48]. Wie im weiteren gezeigt werden konnte, erlauben ausser der Amingruppe auch Amid-, Hydroxyl- und Thiolgruppen sekundäre Cyclisierungen. Die in Schema 8 skizzierte Reaktionssequenz kann somit ebenfalls verallgemeinert werden; wieweit allerdings mittlere und grosse Heterocyclen auf diesem Wege zugänglich sind, muss durch weitere Versuche abgeklärt werden.

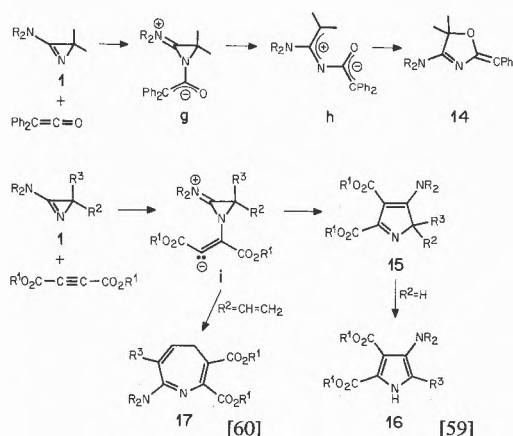
Schema 8:



Wie schon erwähnt, reagieren Aminoazirine **1** nicht nur als Basen, sondern über das nucleophile Ringstickstoffatom auch mit einer Reihe von Elektrophilen. Am intensivsten untersucht worden sind die Umsetzungen mit Heterokumulenen (vgl. [47,56,57] und dort zit. Lit.). In vielen Fällen werden bei diesen Reaktionen 5-gliedrige Heterocyclen gebildet, wie es in Schema 9 am Beispiel der Umsetzung mit Diphenylketen dargestellt ist [56,58]. Während die Reaktion bei  $-70^\circ$  das Hauptprodukt **14** in 60% Ausbeute liefert [56], wird es bei Raumtemperatur noch in 20–25% Ausbeute gebildet; die Mengen der Nebenprodukte, bei denen es sich teilweise um isomere Heterocyclen handelt, steigen dagegen stark an [58]. Eben-

falls zu 5-gliedrigen Ringen erweitert wird **1** bei der Reaktion mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester.

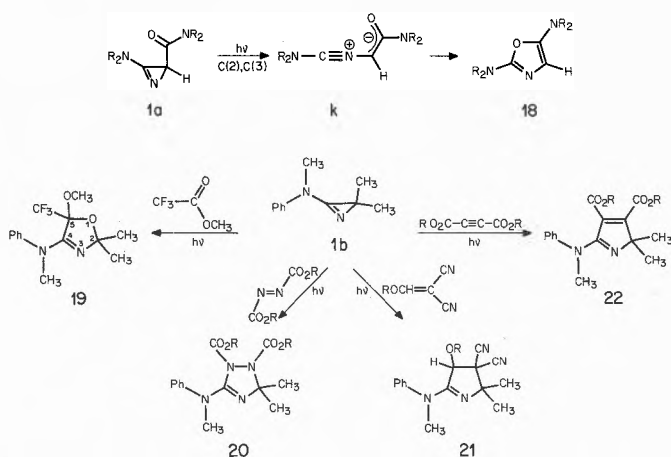
Schema 9:



Entsprechend dem in Schema 9 wiedergegebenen Reaktionsmechanismus wird im Falle von **1** ( $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ ) das 2H-Pyrrol **15** isoliert [48], während mit **1** ( $R^2 = \text{H}$ ) das Pyrrol **16** resultiert [59]. Interessant ist die Umsetzung eines 2-Vinyl-aminoazirins **1** ( $R^2 = \text{CH}=\text{CH}_2$ ) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, bei der unter Beteiligung der Vinylgruppe eine Ringerweiterung um vier Ringglieder zum Azepin-Derivat **17** eintritt [60]. Bei dieser Reaktion, die formale Analogien zu Divinylcyclopropan-Umlagerungen aufweist (vgl. Einleitung, Schema 5), wird die N(1),C(2)-Bindung von **1** gebrochen, während bei der Bildung von **15** bzw. **16** eine N(1),C(3)-Spaltung auftritt.

Eine weitere Möglichkeit, Ringerweiterungen von Aminoazirinen **1** zur Synthese von Heterocyclen auszunutzen, ist die photolytische Isomerisierung bzw. die photoinduzierte Cycloaddition (zum photochemischen Verhalten von 3-Aryl-2H-azirinen siehe [61,62]). So konnte gezeigt werden, dass **1a** bei der Bestrahlung mit kurzweiligem UV-Licht eine Isomerisierung zum

Schema 10:

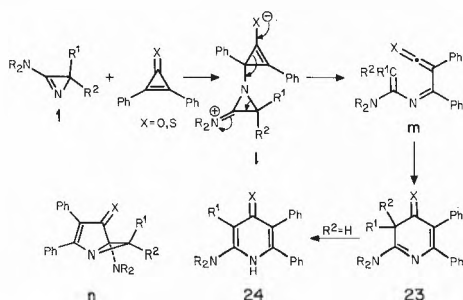


Oxazol **18** geht [63] (Schema 10). Dieser Reaktionstyp entspricht dem zweiten Schritt der gut bekannten photochemischen Isoxazol-Oxazol-Umlagerung [64, 65], bei welcher 2-Acyl-2H-azirine vom Typ **1a** und Benzonitril-ylide vom Typ **k** als Zwischenprodukte auftreten.

Photolyse des N-Phenyl-aminoazirins **1b** in Gegenwart der in Schema 10 aufgeführten Dipolarophile liefert die 5-gliedrigen Heterocyklen **19–22** in präparativ brauchbaren Ausbeuten [63, 64]. Als Reaktionsmechanismus wird in Analogie zu den Photolysen der 3-Aryl-2H-azirine eine Spaltung der C,C-Bindung unter Ausbildung eines Benzonitril-ylids gefolgt von einer 1,3-dipolaren Cycloaddition formuliert.

Zum Schluss sei noch eine Ringerweiterung von **1** um drei Ringglieder erwähnt, nämlich die Umsetzung mit Cycloproponen bzw. -thionen [66] (Schema 11).

Schema 11:



Wie Eicher und Mitarbeiter gezeigt haben, reagieren nichtenolisierbare Imine sowie Amidine mit Cycloproponen zu 2-Pyrrolin-4-onen [67]. Die analogen Reaktionsprodukte mit cyclischen, dreigliedrigen Iminen und Amidinen, d.h. mit 3-Aryl- bzw. 3-Amino-2H-azirinen, wären 1-Azabicyclo[3.1.0]hexenone vom Typ **n**. Bei den in guten Ausbeuten isolierten Produkten handelt es sich aber um 4(3H)-Pyridone **23** oder 4-Pyridone **24** [66, 68] (Schema 11). Als Reaktionsmechanismus für ihre Bildung wird die Öffnung beider dreigliedrigen Ringe im Zwischenprodukt **1**, gefolgt von einem electrocyclischen Ringschluss des Heterokumulens **m** formuliert. Das Auftreten von Ketenen als Zwischenprodukte wurde bei den Umsetzungen von Cycloproponen mit offenkettigen Iminen direkt UV-spektroskopisch nachgewiesen [67].

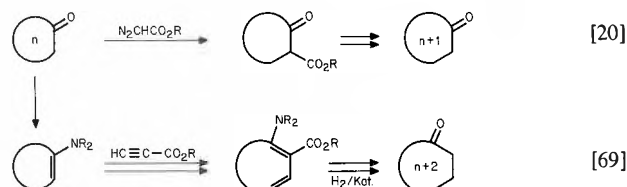
Die Umsetzung von **1** mit Alkyl-phenyl-cycloproponen führt in der Regel zu den beiden isomeren 4(3H)-Pyridonen, die aus dem «Michael-artigen» Angriff des Azirins am alkyl- bzw. phenylsubstituierten C-Atom des Cyclopropons resultieren [53, 66].

### 3. Repetierbare Ringerweiterungen

Unter diesen Begriff fallen Reaktionssequenzen, bei denen der Ringerweiterungsschritt mehrfach nacheinander durchgeführt werden kann [3, 6, 7, 33, 42]. Eine

Repetition ist prinzipiell immer dann möglich, wenn bei der Ringerweiterung die Funktionalität erhalten bleibt oder wenigstens leicht regenerierbar ist. Als Beispiele sind in Schema 12 zwei schon in der Einleitung erwähnte Ringerweiterungen von cyclischen Ketonen aufgeführt, bei welchen die primär gebildeten Produkte via Hydrolyse und Decarboxylierung wieder in Cycloalkanone übergeführt und einem weiteren Zyklus unterworfen werden können.

Schema 12:

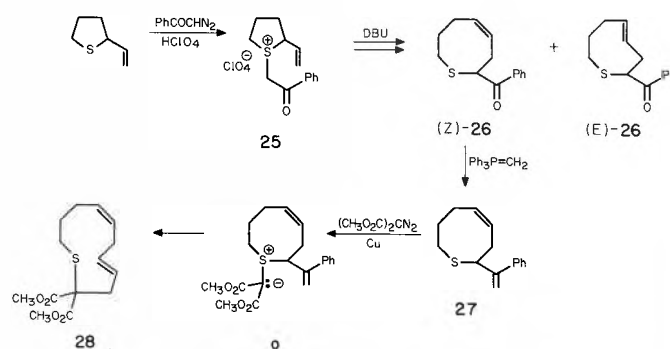


Im folgenden soll auf drei Typen repetierbarer Ringerweiterungen, die in jüngster Zeit ausgearbeitet worden sind, eingegangen werden.

#### Via [2,3]-sigmatropische Umlagerungen in Sulfonium-yliden

Dieses Konzept wurde praktisch gleichzeitig von zwei Arbeitsgruppen realisiert [6, 7, 33, 70, 71]. Phenacylierung von 2-Vinylthiacyclopentan liefert das Sulfoniumsalz **25** [33] (Schema 13). Aus diesem wird mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) das Schwefelylid gebildet, welches via [2,3]-sigmatropische Umlagerung zu einem Gemisch der 8-gliedrigen Thiacyclen (Z)- und (E)-**26** führt. Wittig-Olefinierung von (Z)-**26** ergibt den neuen 2-Vinylthiacyclus **27**, aus dem via Carbenaddition das Ylid **o** und durch erneute [2,3]-sigmatropische Umlagerung der 11-gliedrige Ring **28** gebildet wird [33].

Schema 13:

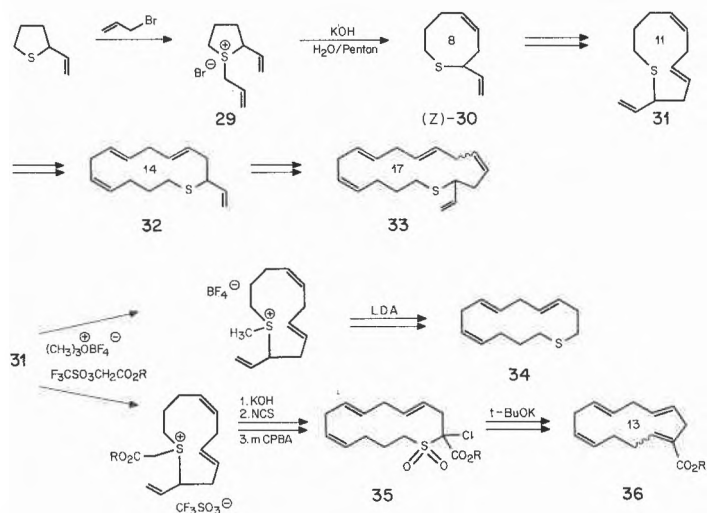


Eine elegante Vereinfachung dieses Konzeptes bringt das in Schema 14 skizzierte Verfahren [6, 7, 70]<sup>3</sup>, da bei der Umlagerung direkt wieder ein 2-Vinylthia-

<sup>3</sup> Gleichzeitig und unabhängig wurde das gleiche Konzept von der Arbeitsgruppe von Vedejs entwickelt [71, 72] (vgl. auch [73]).

cyclus gebildet wird. Ausgehend von 2-Vinyl-thiacyclopentan bzw. -hexan werden via Allylierung mit Allylbromid, Erzeugung des Schwefelylids mit Kaliumhydroxid in einem Zweiphasensystem und [2,3]-sigmatropische Umlagerung die ringerweiterten Thiacyclen 30–33 bzw. die entsprechenden 9-, 12-, 15- und 18-gliedrigen 2-Vinyl-thiacyclen erhalten. Neben den erwähnten Produkten entstehen z.T. auch deren (E), (Z)-Isomere und weitere Produkte. Die isolierten und gereinigten 17- bzw. 18-gliedrigen Thiacyclen wurden ausgehend von 2-Vinyl-thiacyclopentan bzw. -hexan in Gesamtausbeuten von je etwa 7% erhalten [6, 7].

Schema 14:



Die Nützlichkeit dieser repetierbaren Ringerweiterung zur Synthese makrocyclischer Systeme wird noch dadurch erhöht, dass durch [2,3]-sigmatropische Umlagerung der Ylide entsprechender Methylsulfoniumsalze die vinylgruppenfreien Thiacyclen (z. B. 34 in Schema 14) und via eine Ramberg-Bäcklund-Umlagerung der Sulfone vom Typ 35 auch die (n - 1)-gliedrigen Carbocyclen vom Typ 36 (Schema 14) zugänglich sind [7] (vgl. auch [74]).

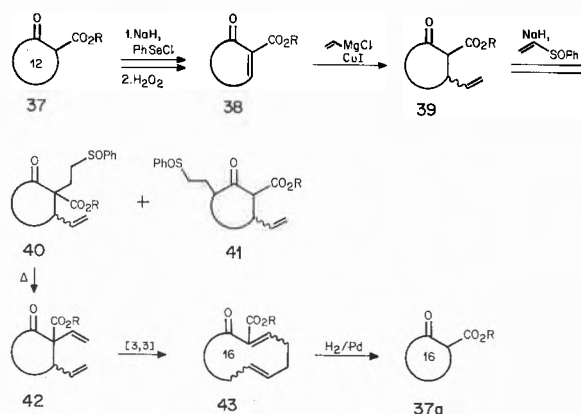
#### Via Cope-Umlagerung von 2,3-Divinylcycloalkanonen

Dass die Cope-Umlagerung als Ringerweiterungsreaktion um vier C-Atome genutzt werden kann, ist schon in der Einleitung belegt worden (Schema 5). Vor kurzem wurde nun versucht, das Konzept einer repetierbaren Cope-Reaktion zur Synthese makrocyclischer Ketone zu verwirklichen [42, 75].

Ausgehend von cyclischen  $\beta$ -Ketoestern des Typs 37 (Schema 15) werden durch Umsetzung mit NaH und Phenylselenenylchlorid die  $\alpha$ -Phenylselenoderivate und nach Behandlung mit  $H_2O_2$  bei Raumtemperatur direkt die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketoester 38 erhalten. Die Einführung der  $\beta$ -Vinylgruppe gelingt durch 1,4-Addition von Vinylmagnesiumchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen von Kupfer(I)jodid (vgl. [76]). Für die Einführung der  $\alpha$ -Vinylgruppe ist der Weg via

Michaeladdition an Phenylvinylsulfoxid [77] gefolgt von thermischer Sulfoxidelimination [78] gewählt worden. Leider erfolgt der Additionsschritt entgegen den Erwartungen nicht regioselektiv. Neben dem erwünschten Addukt vom Typ 40 wird im Falle des 12- und 15-gliedrigen Carbocyclen überraschend auch das Isomere vom Typ 41 in vergleichbaren Mengen gebildet, was eine schlechte Ausbeute von 40 zur Folge hat.

Schema 15:

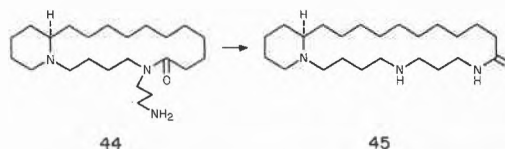


Diese unerwünschte Konkurrenzreaktion muss offenbar mit sterischen Effekten, bedingt durch die  $\beta$ -Vinylgruppe, erklärt werden [75]. Die 2,3-Divinylverbindungen vom Typ 42 lagern sich zum Teil schon bei ihrer Herstellung durch Thermolyse der Sulfoxide 40 in die ringerweiterten Carbocyclen vom Typ 43 um. Im Falle des 9- und 15-gliedrigen Divinylderivates ist gezeigt worden, dass der eigentliche Ringerweiterungsschritt, d.h. die Cope-Umlagerung, mit Ausbeuten > 90% verläuft. Die als (E), (Z)-Isomerengemische anfallenden ungesättigten Ketoester vom Typ 43 werden durch katalytische Hydrierung in die (n + 4)-gliedrigen  $\beta$ -Ketoester vom Typ 37a übergeführt, die dann in einen neuen Reaktionszyklus eingesetzt werden können.

Wie die Reaktionssequenzen ausgehend vom 9-, 12- und 15-gliedrigen Ketoester zeigen [42, 75], ist mit der in Schema 15 skizzierten Reaktionsfolge das Prinzip einer Macrocyclensynthese via repetierbare Cope-Umlagerung realisiert worden. Für einen praktischen Einsatz der Methode sind jedoch die bis jetzt erzielten Gesamtausbeuten von 10-20% für einen Zyklus – in erster Linie durch die nichtselektive Michaeladdition bedingt – noch zu niedrig.

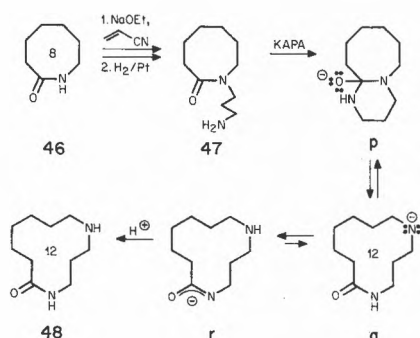
#### Via intramolekulare Umamidierung von Lactamen

Im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung und



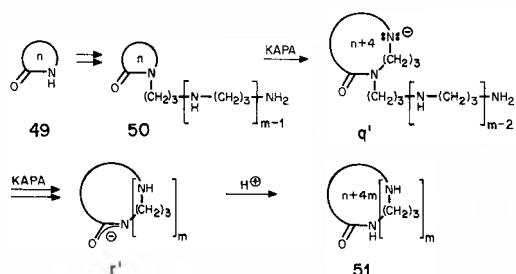
der Synthese der Oncinotis-Alkaloide Neooncinotin (**44**) und Isoooncinotin (**45**) wurde gezeigt, dass sich **44** sowohl thermisch als auch basenkatalysiert via Transamidierung in **45** umlagert [79]<sup>4</sup>. In der Folge ist der Anwendungsbereich der basenkatalysierten Umamidierung als Ringerweiterungsreaktion intensiv untersucht worden. So liefert z. B. das 8-gliedrige Aminolactam **47** bei der Behandlung mit einer sehr starken Base wie z. B. Kalium-3-amino-propylamid (KAPA) das 12-gliedrige Azalactam **48** in 96% Ausbeute [82] (Schema 16).

Schema 16:



Als Reaktionsmechanismus wird eine Deprotonierung der primären Aminogruppe von **47** angenommen, gefolgt von nucleophiler Addition an die Amidgruppierung unter Bildung von **p** und Ringöffnung zum resonanzstabilisierten Amidanion **r**. Ausgehend von **48** kann diese Reaktionssequenz wiederholt werden. Damit sind  $(n + 4)$ -gliedrige Polyazalactame durch repetierbare Umamidierung via 6-gliedrige Zwischenprodukte vom Typ **p** leicht zugänglich geworden<sup>5</sup>. Von besonderer Bedeutung ist der Befund, wonach

Schema 17:



<sup>4</sup> Eine Ringerweiterung via Umamidierung ist auch im Falle von N-(3-Aminopropyl)-glutarimid beobachtet worden [80]. Dabei wird in einer reversiblen Reaktion der 10-gliedrige Ring gebildet. In vergleichbarer Weise reagieren  $(n + 1)$ -gliedrige n-(3-Hydroxypropyl)-lactone unter Translactonisierung zu  $(n + 4)$ -gliedrigen n-Hydroxylactonen [81].

<sup>5</sup> Analoge Ringerweiterungen von Aminoäthyl- und Amino-butyl-lactamen um drei bzw. fünf Ringglieder sind ebenfalls realisiert worden [83].

mehrere Aminopropyl-Einheiten in einer «Eintopfreaktion» in den Lactamring eingebaut werden können [84, 85]. Damit kann die voranstehend beschriebene, stufenweise Reaktionssequenz umgangen werden. Im Ausgangsmaterial vom Typ **50** ist der für die Ringerweiterung notwendige Aminopropyl-Rest mehrfach aneinander gereiht. Bei der basischen Transamidierung läuft dann die Ringerweiterung um jeweils vier Ringglieder  $m$ -mal nacheinander ab, was in einem Syntheseschritt zum  $(n + 4m)$ -gliedrigen Polyazalactam **51** (Schema 17) führt. Auf diese Weise wurden ausgehend vom 13-gliedrigen Lactam **49** ( $n = 13$ ) die **51** entsprechenden 21-, 25-, 33- und 53-gliedrigen Macrocyclen ( $m = 2, 3, 5$  bzw. 10) synthetisiert. Für diesen Reaktionsablauf, der ein Musterbeispiel einer repetierbaren Ringerweiterung darstellt, wurde in Anlehnung an die Arbeitsweise eines Reissverschlusses der Begriff «Zip»-Reaktion geprägt.

## Literaturverzeichnis

- 1 S. Masamune: *Aldrichimica Acta* 11 (1978) 23; S. Masamune, G. S. Bates und J. W. Corcoran: *Angew. Chem.* 89 (1977) 602; K. C. Nicolaou: *Tetrahedron* 33 (1977) 683; T. G. Back, *ibid.* 33 (1977) 3041.
- 2 S. Blechert: *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 110.
- 3 C. D. Gutsche und D. Redmore: 'Carbocyclic Ring Expansion Reactions', Academic Press, New York 1968.
- 4 H. C. Van der Plas: 'Ring Transformations of Heterocycles', Vol. 1 und 2, Academic Press, London 1973.
- 5 K. Ziegler in 'Methoden der Organischen Chemie' (Houben-Weyl; E. Müller, Ed.), Vol. IV/2, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955, S. 791 ff.
- 6 R. W. Lang: 'Repetierbare Ringerweiterungen durch [2,3]-sigmatropische Umlagerungen in cyclischen Bis-allylsulfoniumyliden', Diplomarbeit Universität Zürich 1977.
- 7 R. Schmid: 'Repetierbare Ringerweiterungen durch [2,3]-sigmatropische Umlagerungen; Synthese mittlerer und grosser Thiacyclen', Dissertation Universität Zürich 1978.
- 8 M. Karpf: 'Unterwegs von 12- zu 15-gliedrigen Ringen', Dissertation Universität Zürich 1978.
- 9 J. March: 'Advanced Organic Chemistry', 2nd Edition, McGraw-Hill, Tokyo 1977; R. T. Morrison & R. N. Boyd, 'Lehrbuch der Organischen Chemie', Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 10 W. Kirmse: *Topics in Current Chemistry* 80 (1979) 125.
- 11 R. B. Woodward und R. Hoffmann: *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; N. T. Anh: 'Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung', Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 12 Y. M. Saunier, R. Danion-Bougot, D. J. Danion und R. Carrié: *Chem. Abstr.* 89 (1978) P 59712; M. Sato, S. Ebine und J. Tsunetsugu: *J. chem. Soc. Chem. Comm.* 1978, 215; R. P. Kirchen, T. S. Sorensen und K. E. Wagstaff: *J. Amer. Chem. Soc.* 100 (1978) 5134.
- 13 W. Ried und H. Bopp: *Synthesis* 1978, 211.
- 14 P. A. Grieco, Y. Yokoyama, S. Gilman und Y. Ohfuné: *J. chem. Soc. Chem. Comm.* 1977, 870; J. A. Cella, J. P. McGrath, J. A. Kelley, O. ElSoukkary und L. Hilpert: *J. org. Chemistry* 42 (1977) 2077.
- 15 S. Senda, K. Hirota, T. Asao und Y. Yamada: *Tetrahedron Letters* 1978, 2295.
- 16 S. N. Moorthy, R. Vaidyanathaswamy und D. Devaprabhakar: *Synthesis* 1975, 194;

- vgl. auch *H. J. J. Loozen, W. M. M. Robben, T. L. Richter* und *H. M. Buck*: *J. org. Chemistry* 41 (1976) 384;  
*H. J. J. Loozen, W. M. M. Robben* und *H. M. Buck*: *Rec. trav. chim.* 95 (1976) 248.
- 17 *M. Nastasi* und *J. Streith*: *Bull. Soc. chim. France* 1973, 630; siehe auch *A. Lablache-Combié* in 'Photochemistry of Heterocyclic Compounds' (O. Buchardt, Ed.), Wiley-Interscience, New York 1976, S. 207.
  - 18 *D. W. Boerth* und *F. A. Van-Catledge*: *J. org. Chemistry* 40 (1975) 3319;  
*E. Yoshii* und *S. Kimoto*: *Chem. Pharm. Bull.* 17 (1969) 629;  
*K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett* und *J. G. Thweatt*: *J. org. Chemistry* 29 (1964) 818; 28 (1963) 1464.
  - 19 Lit. [3], S. 173 ff.
  - 20 *M. Karpf* und *A. S. Dreiding*: *Helv. chim. Acta* 58 (1975) 2409;  
*S. Hünig* und *H. Hoch*: *Chem. Ber.* 105 (1972) 2197.
  - 21 *R. W. Thies* und *E. P. Seitz*: *J. chem. Soc. Chem. Comm.* 1976, 846;  
*R. W. Thies* und *Y. B. Choi*: *J. org. Chemistry* 38 (1973) 4067.
  - 22 *R. L. Coffin, R. S. Givens* und *R. G. Carlson*: *J. Amer. chem. Soc.* 96 (1974) 7554;  
*R. G. Carlson* und *A. V. Prabhu*: *J. org. Chemistry* 39 (1974) 1753;  
*R. C. Cookson* und *P. Singh*: *J. chem. Soc. (C)* 1971, 1477;  
 vgl. auch *M. Higo, T. Sakashita, M. Toyoda* und *T. Makaiyama*: *Bull. chem. Soc. Japan* 45 (1972) 250.
  - 23 *G. D. Andrews* und *J. E. Baldwin*: *J. Amer. chem. Soc.* 98 (1976) 6705, 6706;  
*H. G. Richey, Jr.* und *D. W. Shull*: *Tetrahedron Letters* 1976, 575;  
*R. V. Stevens*: *Acc. chem. Res.* 10 (1977) 193;  
*R. J. Crawford, S. B. Lutener* und *R. D. Cockroft*: *Canad. J. Chemistry* 54 (1976) 3364;  
*A. Padwa, D. Dean* und *T. Oine*: *J. Amer. chem. Soc.* 97 (1975) 2822;  
 vgl. *H. W. Heine* in 'Mechanismus of Molecular Migrations', Vol. 3 (B. S. Thyagarajan, Ed.), Wiley-Interscience, New York 1971, S. 145.
  - 24 Lit. [3], S. 163.
  - 25 *H. Marschall* und *F. Vogel*: *Chem. Ber.* 107 (1974) 2176;  
*A. C. Cope* und *M. E. Synerholm*: *J. Amer. chem. Soc.* 72 (1950) 5228;  
 vgl. auch *G. L. Buchanan, A. McKillop* und *R. A. Raphael*: *J. chem. Soc.* 1965, 833.
  - 26 *G. Stork* und *H. K. Landesman*: *J. Amer. chem. Soc.* 78 (1956) 5129.
  - 27 *W. E. Fristad, D. S. Dime, T. R. Bailey* und *L. A. Paquette*: *Tetrahedron Letters* 1979, 1999;  
*M. Karpf* und *A. S. Dreiding*: *Helv. chim. Acta* 59 (1976) 1226.
  - 28 *Ch. Fehr, G. Ohloff* und *G. Büchi*: *Helv. chim. Acta* 62 (1979) 2655;  
 vgl. dazu auch *R. W. Gray* und *A. S. Dreiding*: *ibid.* 60 (1977) 1969;  
*Q. Branca* und *A. Fischli*: *ibid.* 60 (1977) 925;  
*A. Fischli, Q. Branca* und *J. J. Daly*: *ibid.* 59 (1976) 2443;  
*D. Felix, J. Schreiber, G. Ohloff* und *A. Eschenmoser*: *ibid.* 54 (1971) 2896.
  - 29 *M. Baumann, W. Hoffmann* und *N. Müller*: *Tetrahedron Letters* 1976, 3585;  
*G. Ohloff, J. Becker* und *K. H. Schulte-Elte*: *Helv. chim. Acta* 50 (1967) 705.
  - 30 *T. Kametani, T. Ohsawa* und *M. Ihara*: *Heterocycles* 12 (1979) 913;  
*T. Kametani, K. Takahashi, M. Ihara* und *K. Fukumoto*: *J. chem. Soc. Perkin I* 1979, 1847.
  - 31 *M. Karpf* und *A. S. Dreiding*: *Helv. chim. Acta* 60 (1977) 3045.
  - 32 *B. Hasiak*: *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 282 (1976) 1003;  
*T. Durst, R. Van den Elzen* und *M. J. LeBelle*: *J. Amer. chem. Soc.* 94 (1972) 9261;  
*G. C. Jones* und *C. R. Hauser*: *J. org. Chemistry* 27 (1962) 3572.
  - 33 *E. Vedejs* und *J. P. Hagen*: *J. Amer. chem. Soc.* 97 (1975) 6878.
  - 34 *J. Ciabattoni* und *G. A. Berchtold*: *J. Amer. chem. Soc.* 87 (1965) 1404; *J. org. Chemistry* 31 (1966) 1336.
  - 35 *M. A. Steinfels* und *A. S. Dreiding*: *Helv. chim. Acta* 55 (1972) 702.
  - 36 *J. A. Marshall* und *J. H. Babler*: *J. org. Chemistry* 34 (1969) 4186;  
*M. Geisel, C. A. Grob* und *R. A. Wohl*: *Helv. chim. Acta* 52 (1969) 2206;  
*C. A. Grob, H. R. Kiefer, H. J. Lutz* und *H. J. Wilkens*: *ibid.* 50 (1967) 416.
  - 37 *P. S. Wharton, Y. Sumi* und *R. A. Kretchmer*: *J. org. Chemistry* 30 (1965) 234.
  - 38 *J. A. Marshall*: *Synthesis* 1971, 229.
  - 39 *Y. Fujimoto, T. Shimizu* und *T. Tatsuno*: *Chem. Abstr.* 87 (1977) P 53463; *Tetrahedron Letters* 1976, 2041;  
 vgl. auch *E. J. Corey* und *A. G. Hortmann*: *J. Amer. chem. Soc.* 87 (1965) 5736.
  - 40 *G. L. Lange, M.-A. Huggins* und *E. Neidert*: *Tetrahedron Letters* 1976, 4409.
  - 41 *S. J. Rhoads* und *N. R. Raulin*: *Org. Reactions* 22 (1975) 1.
  - 42 *J. Bruhn*: 'Die Cope-Umlagerung als Prinzip einer repetierbaren Ringerweiterung', Dissertation Universität Zürich 1979.
  - 43 *M. Nishino, H. Kondo* und *A. Miyake*: *Chemistry Letters* 1973, 667;  
*E. N. Marvell* und *W. Whalley*: *Tetrahedron Letters* 1970, 509;  
*E. N. Marvell* und *T. Tao*: *ibid.* 1969, 1341;  
*P. Lriverend* und *J.-M. Conia*: *Bull. Soc. chim. France* 1970, 1040.
  - 44 *M. P. Schneider* und *J. Rebell*: *J. chem. Soc. Chem. Comm.* 1975, 283;  
*R. Rienäcker* und *N. Balcioglu*: *Liebigs Ann. Chem.* 1975, 650;  
*G. S. Hammond* und *C. D. DeBoer*: *J. Amer. chem. Soc.* 86 (1964) 899;  
*E. Vogel*: *Angew. Chem.* 74 (1962) 829.
  - 45 *H. Quast* und *J. Stawitz*: *Tetrahedron Letters* 1977, 2709;  
*H. A. Staab* und *F. Vögtle*: *Chem. Ber.* 98 (1965) 2701.
  - 46 *P. A. Wender, M. A. Eissenstat* und *M. P. Filosa*: *J. Amer. chem. Soc.* 101 (1979) 2196;  
*P. A. Wender* und *M. P. Filosa*: *J. org. Chemistry* 41 (1976) 3490;  
*E. Piers* und *E. H. Ruediger*: *J. chem. Soc. Chem. Comm.* 1979, 166;  
*E. Piers, I. Nagakura* und *H. E. Morton*: *J. org. Chemistry* 43 (1978) 3630;  
*N. Manisse* und *J. Chuche*: *J. Amer. chem. Soc.* 99 (1977) 1272;  
*J. P. Marino* und *L. J. Browne*: *Tetrahedron Letters* 1976, 3241, 3245.
  - 47 *H. Heimgartner*: *Chimia* 33 (1979) 111.
  - 48 *H. Heimgartner*: unveröffentlichte Ergebnisse.
  - 49 *K. Dietliker, U. Schmid, G. Mukherjee-Müller* und *H. Heimgartner*: *Chimia* 32 (1978) 164.
  - 50 *P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet* und *L. Ghosez*: *Tetrahedron* 30 (1974) 3737.
  - 51 *B. P. Chandrasekhar, U. Schmid, R. Schmid, H. Heimgartner* und *H. Schmid*: *Helv. chim. Acta* 58 (1975) 1191.
  - 52 *B. P. Chandrasekhar, H. Heimgartner* und *H. Schmid*: *Helv. chim. Acta* 60 (1977) 2270.
  - 53 *S. Chaloupka* und *H. Heimgartner*: unveröffentlichte Ergebnisse.
  - 54 *S. Chaloupka, P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer* und *W. E. Oberhänsli*: *Helv. chim. Acta* 60 (1977) 2476.
  - 55 *B. Scholl, J. H. Bieri* und *H. Heimgartner*: *Helv. chim. Acta* 61 (1978) 3050.

- 56 G. Mukherjee-Müller, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv. chim. Acta* 62 (1979) 1429.
- 57 E. Schaumann und H. Mrotzek: *Tetrahedron* 35 (1979) 1965.
- 58 E. Schaumann, S. Grabley, M. Henriet, L. Ghosez, R. Touillaux, J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche: *J. org. Chemistry* im Druck. Herrn Prof. Dr. E. Schaumann sei für die Übersendung eines Vorabdrucks der Arbeit gedankt.
- 59 G. J. de Voghel, T. L. Eggerichs, B. Clamot und H. G. Viehe: *Chimia* 30 (1976) 191.
- 60 L. Ghosez, A. Demoulin, M. Henriet, E. Sonveaux, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq: *Heterocycles* 7 (1977) 895.
- 61 P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid und H.-J. Hansen: *Heterocycles* 6 (1977) 143; A. Padwa, *Acc. chem. Res.* 9 (1976) 371; *Chem. Rev.* 77 (1977) 37.
- 62 L. Aeppli, K. Bernauer, F. Schneider, K. Strub, W. E. Oberhänsli und K.-H. Pfoertner: *Helv. chim. Acta* 63 (1980) 630; K.-H. Pfoertner und R. Zell: *ibid.* 63 (1980) 645.
- 63 K. Dietliker, W. Stegmann und H. Heimgartner: *Heterocycles* 14 (1980) im Druck.
- 64 K. Dietliker: 'Photochemie und Übergangsmetallkomplexe von Aminoazirinen; Zur photochemisch induzierten Isomerisierung von 4-Aroyl-Isoxazolen', Dissertation Universität Zürich 1980.
- 65 K. Dietliker, P. Gilgen, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv. chim. Acta* 59 (1976) 2074; A. Padwa, E. Chen und A. Ku: *J. Amer. chem. Soc.* 97 (1975) 6484, und dort zit. Lit.
- 66 S. Chaloupka und H. Heimgartner: *Chimia* 32 (1978) 468; *Helv. chim. Acta* 62 (1979) 86.
- 67 Th. Eicher und D. Krause: *Tetrahedron Letters* 1979, 1213; Th. Eicher, J. L. Weber und G. Chatila: *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 1203; Th. Eicher, G. Franke und F. Abdesaken: *Tetrahedron Letters* 1977, 4067.
- 68 A. Hassner und A. Kascheres: *J. org. Chemistry* 37 (1972) 2328.
- 69 R. D. Burpitt und J. G. Thweatt: *Org. Synth.* 48 (1968) 56.
- 70 R. Schmid und H. Schmid: *Helv. chim. Acta* 60 (1977) 1361.
- 71 E. Vedejs, M. J. Mullins, J. M. Renga und S. P. Singer: *Tetrahedron Letters* 1978, 519.
- 72 E. Vedejs, M. J. Arco, D. W. Powell, J. M. Renga und S. P. Singer: *J. org. Chemistry* 43 (1978) 4831.
- 73 E. Vedejs, J. P. Hagen, B. L. Roach und K. L. Spear: *J. org. Chemistry* 43 (1978) 1185; V. Cere, C. Paolucci, S. Pollicino, E. Sandri und A. Fava: *J. org. Chemistry* 43 (1978) 4826; E. Vedejs und M. J. Mullins: *J. org. Chemistry* 44 (1979) 2947.
- 74 E. Vedejs, M. J. Arnost und J. P. Hagen: *J. org. Chemistry* 44 (1979) 3230.
- 75 J. Bruhn, H. Heimgartner und H. Schmid: *Helv. chim. Acta* 62 (1979) 2630.
- 76 H. O. House, R. A. Latham und C. D. Slater: *J. org. Chemistry* 31 (1966) 2667; G. H. Posner: *Org. Reactions* 19 (1972) 1.
- 77 G. A. Koppel und M. D. Kinnick: *J. chem. Soc. Chem. Comm.* 1975, 473.
- 78 B. M. Trost und T. N. Salzmann: *J. Amer. chem. Soc.* 95 (1973) 6840.
- 79 A. Guggisberg, M. M. Badawi, M. Hesse und H. Schmid: *Helv. chim. Acta* 57 (1974) 414.
- 80 G. I. Glover, R. B. Smith und H. Rapoport: *J. Amer. chem. Soc.* 87 (1965) 2003.
- 81 E. J. Corey, D. J. Brunelle und K. C. Nicolaou: *J. Amer. chem. Soc.* 99 (1977) 7359.
- 82 A. Guggisberg, U. Kramer, Ch. Heidelberger, R. Charubala, E. Stephanou, M. Hesse und H. Schmid: *Helv. chim. Acta* 61 (1978) 1050.
- 83 E. Stephanou, A. Guggisberg und M. Hesse: *Helv. chim. Acta* 62 (1979) 1932.
- 84 U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse und H. Schmid: *Angew. Chem.* 89 (1977) 899; *Helv. chim. Acta* 61 (1978) 1342; *Angew. Chem.* 90 (1978) 210.
- 85 U. Kramer, H. Schmid, A. Guggisberg und M. Hesse: *Helv. chim. Acta* 62 (1979) 811.

## Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

### Effet de l'agitation mécanique sur les réactions chimiques oscillantes \*

Vincent J. Farage \*\* et Désimir Janjic

Université de Genève, Département de Chimie physique, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4.

#### Abstract

The effect of mechanical stirring on the  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /malonic acid,  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /cyclohexanon and  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /cyclopentanone have been investigated.

The rate of stirring affects the oscillating behaviour of these 3 systems and eventually suppresses the oscillations.

#### 1. Introduction

En 1958, *Belousov* [1] observa, dans une solution agitée, des oscillations temporelles de la concentration de certains intermédiaires de réaction lors de l'oxydation de l'acide critique, par le bromate, catalysée par des ions cérium en milieu sulfurique aqueux. Par la suite *Busse* [2], *Zaikin* et *Zhabotinskii* [3] ont montré que, dans une solution non agitée, ce type de réaction pouvait développer des «structures» spatiales: propagation spatiale de bandes alternativement oxydantes et réductrices.

A priori, on aurait tendance à considérer ces deux phénomènes séparément selon que la réaction a lieu dans une solution agitée ou non. En fait, le double caractère temporel et spatial de la réaction de *Belousov-Zhabotinskii*<sup>1</sup> (B.Z.) subsiste dans une solution agitée même si l'on n'observe pas les fameuses structures spatiales. Ainsi, *Botré* et al. [6, 7] ont signalé qu'il existe pour la réaction de B.Z. une vitesse d'agitation ( $\omega$ ) critique au-delà de laquelle le phénomène oscillatoire disparaît. Cependant, cette vitesse critique n'a pas été déterminée avec précision.

Le but de notre travail a été de mener une étude systématique de l'effet de l'agitation mécanique sur la réaction de B.Z. et les deux systèmes oscillants  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone (S1) et  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclopentanone (S2) que nous avons mis en évidence et étudiés précédemment [8, 9, 10].

#### 2. Partie expérimentale

##### 2.1. Produits

- Cyclohexanone (puriss), Cyclopentanone (puriss): *Fluka* A. G.
- Acide malonique (pro analysi),  $\text{KBrO}_3$  (pro analysi),  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (pro analysi),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pro analysi): *Merck* A. G.

\* Communication préliminaire. Reçu le 9 juillet 1980.

\*\* Dr. V. J. Farage, à qui correspondance soit adressée.

<sup>1</sup> N.B. Dans la réaction de *Belousov-Zhabotinskii*, l'acide critique est remplacé par l'acide malonique [4, 5].

##### 2.2. Appareillage et mode opératoire

- Réacteur: récipient *Metrohm* EA 880 T-V à jaquette thermostatique (volume de la solution étant toujours de 80 ml). La thermorégulation étant assurée par un thermostat *Lauda* au  $0,05^\circ$ .
- Agitateur mécanique cruséiforme, en teflon, entraîné par un moteur *Heidolph* RGL 70 à régulation électronique que l'on a équipé d'un potentiomètre de précision. La vitesse d'agitation est déterminée grâce à un tachymètre numérique *Jaquet* DHZ 901 ayant une précision de  $\pm 1$  tour.min.<sup>-1</sup>.
- Les mesures potentiométriques, obtenues par l'intermédiaire d'une électrode de platine et d'une électrode à sulfate de mercure II, ont été reproduites sur un enregistreur *Philips* PM 8222.

#### 3. Résultats et discussion

Nous avons trouvé, en effet, que l'agitation mécanique joue un rôle important dans le phénomène oscillatoire des systèmes du type B.Z. Dans le tableau 1 figure la variation des grandeurs caractéristiques des systèmes oscillants, en l'occurrence du système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique, en fonction de la vitesse d'agitation ( $\omega$ ). Mis à part la «période préoscillatoire» ou «période d'induction» ( $\tau_{\text{ind.}}$ ) qui ne varie pratiquement pas ( $\tau_{\text{ind.}} = 6,7 \pm 0,1$  min.), la période ( $1/\nu$  = période de la 2ème oscillation), l'amplitude ( $\Delta E$ ) et le nombre des oscillations (N) varie avec  $\omega$ . Ainsi  $1/\nu$  et  $\Delta E$  tendent à augmenter avec  $\omega$  alors que N diminue d'une manière spectaculaire. Pour les conditions expérimentales du tableau 1, le phénomène oscillatoire est inexistant pour  $\omega \geq 1400$  tours.min.<sup>-1</sup>.

Le comportement des systèmes (S1) et (S2) vis-à-vis de l'agitation (Tableau 2 et 3) est similaire à celui de la réaction de B.Z.:  $\tau_{\text{ind.}}$  de S1 ( $\tau_{\text{ind.}} = 6,9 \pm 0,2$  min.) et  $\tau_{\text{ind.}}$  de S2 ( $\tau_{\text{ind.}} = 24,1 \pm 0,6$  min.) ne sont pas influencés par  $\omega$  et les autres grandeurs ( $1/\nu$ ,  $\Delta E$ , N) varient dans le même sens que précédemment. Pour  $\omega = 1400$  tours.min.<sup>-1</sup> quelques oscillations subsistent encore: la disparition des oscillations pour une  $\omega$  donnée est aussi fonction de la composition du système. Ainsi, par exemple, pour le système S1 ayant la composition suivante:

$$\begin{aligned} |\text{Cyclohexanone}| &= 0,06 \text{ M} \\ |\text{BrO}_3^-| &= 0,0425 \text{ M} \\ |\text{Ce}^{4+}| &= 0,005 \text{ M} \\ |\text{H}_2\text{SO}_4| &= 1,25 \text{ M} \end{aligned}$$

Tableau 1: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire du système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /acide malonique.

Conditions expérimentales:  $|\text{acide malonique}| = 0,025 \text{ M}$ ;  $|\text{BrO}_3^-| = 0,045 \text{ M}$ ;  $|\text{Ce}^{4+}| = 0,00125 \text{ M}$ ;  $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 0,625 \text{ M}$ .  
Température:  $35,0^\circ\text{C}$

$\omega$ [tours. min. <sup>-1</sup> ]	$\tau_{\text{ind.}}$ [min.]	$1/\nu$ [min.]	$\Delta E$ [mV]	N
100	6,7	1,5	66	87
200	6,6	1,6	72	82
400	6,7	2,0	75	72
600	6,8	2,0	85	70
800	6,8	2,6	128	60
1000	6,6	2,6	134	11
1200	7,0	2,7	135	2

Tableau 2: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire du système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone.

Conditions expérimentales:  $|\text{Cyclohexanone}| = 0,12 \text{ M}$ ;  $|\text{BrO}_3^-| = 0,0425 \text{ M}$ ;  $|\text{Ce}^{4+}| = 0,005 \text{ M}$ ;  $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1,25 \text{ M}$ .  
Température:  $45,0^\circ\text{C}$

$\omega$ [tours. min. <sup>-1</sup> ]	$\tau_{\text{ind.}}$ [min.]	$1/\nu$ [min.]	$\Delta E$ [mV]	N
100	6,5	0,55	22	19
200	7,0	0,56	23	15
400	6,7	0,60	24	14
600	7,0	0,75	32	12
800	7,0	0,77	36	11
1000	6,9	0,85	39	9
1200	7,2	0,97	49	7

Tableau 3: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire du système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclopentanone.

Conditions expérimentales: identiques à celles du tableau 2.

$\omega$ [tours. min. <sup>-1</sup> ]	$\tau_{\text{ind.}}$ [min.]	$1/\nu$ [min.]	$\Delta E$ [mV]	N
100	23,0	2,5	13	18
200	24,3	2,8	17	15
400	23,9	3,1	20	12
600	24,0	3,5	23	7
800	24,1	3,7	28	6
1000	24,4	4,3	32	5
1200	24,9	4,3	36	5

le phénomène oscillatoire est supprimé lorsque  $\omega = 1400 \text{ tours. min.}^{-1}$ .

Pour les trois systèmes oscillants que nous avons considérés, il s'avère qu'à la fin des oscillations, pour une réaction donnée, si on diminue  $\omega$  les oscillations reprennent à nouveau (Fig. 1) et leur nombre est d'autant plus important que la différence  $\omega_{\text{initiale}} - \omega_{\text{finale}}$  est grande.

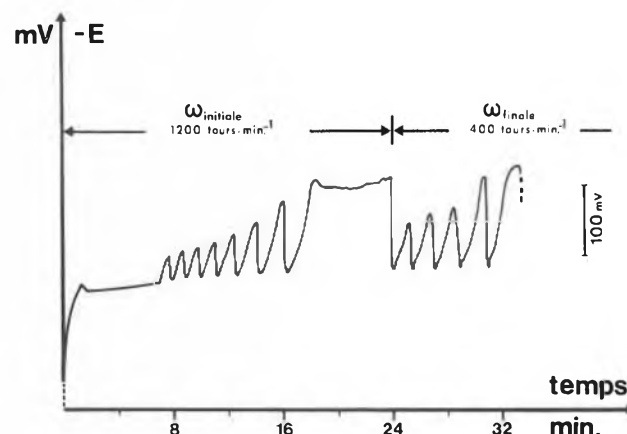


Fig. 1: Oscillations potentiométriques du système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone. Réapparition des oscillations causée par une diminution de la vitesse d'agitation ( $\omega$ ). Conditions expérimentales: identiques à celles du tableau 2.

#### 4. Conclusion

Il existe, comme l'ont montré *Glansdorff* et *Prigogine* [11], une relation très intime entre une «structure dissipative» spatiale et des oscillations temporelles. Grâce à l'interaction entre les vitesses des réactions chimiques et les courants de diffusion, il s'établit dans la solution une «organisation» aussi bien dans le temps que dans l'espace. Ainsi, le nombre des oscillations (N) reflète une image de cette «organisation» et l'agitation mécanique en est un facteur déterminant comme l'ont confirmé nos résultats.

#### Bibliographie

- 1 B.P. Belousov: Ref. Radiats, Med., 1958, Medgiz, Moscou, 145 (1959).
- 2 H.G. Busse: J. Phys. Chem., 73 (1969) 750.
- 3 A.N. Zaikin et A.M. Zhabotinskii: Nature, 225 (1970) 535.
- 4 A.M. Zhabotinskii: Biofizika, 9 (1964) 306.
- 5 A.M. Zhabotinskii: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 157 (1964) 392.
- 6 C. Botré, A. Memoli, C. Lucarini et M. Mascini: Bioelectrochem. Bioenerg., 6 (1979) 27.
- 7 C. Botré, P. Giacomello et A. Memoli: Bioelectrochem. Bioenerg., 2 (1975) 314.
- 8 V.J. Farage, Ph. Stroot et D. Janjic: Helv. Chim. Acta, 60 (1977) 231.
- 9 V.J. Farage et D. Janjic: Helv. Chim. Acta, 61 (1978) 1539.
- 10 V.J. Farage et D. Janjic: Helv. Chim. Acta, 63 (1980) 433.
- 11 P. Glansdorff et I. Prigogine: «Structure, Stabilité et Fluctuations», Masson, Paris (1971).

# Vortragsreferate

## Société Vaudoise des Sciences Naturelles

14. Mai 1980

Prof. Dr. H. Kleinkauf, Max-Volmer-Institut, Abt. Biochemie, Franklinstrasse 29, 1000 Berlin 10

### Enzymatic Biosynthesis of Antibiotic Peptides (Multifunctional proteins in peptide biosynthesis)

During the past decade some multienzyme complexes have been shown to consist of polypeptide chains carrying several catalytic functions. These proteins seem to violate the one gene—one enzyme rule but they are thought to arise from clustered genes [1]. There has been some debate on nomenclature problems for these proteins [2]. As has been pointed out recently there are analogies not only to classical enzyme complexes like pyruvate decarboxylase and multifunctional chains like the arom complex [3], but also to more complex structures involving multifunctional chains like yeast fatty acid synthetase [4].

With the multifunctional polypeptide the concepts of functional domains and linking spacer regions have been discussed [5], but these are indeed very simplified approaches. In a recent monograph [6] Bisswanger and Schminke-Ott have listed more than 30 examples of multifunctional proteins with fused catalytic, covalent substrate transport, and non-catalytic sites. An outstanding class of multifunctional enzymes are systems catalyzing reaction sequences leading to defined peptide sequences. Although the protein catalyst's structure itself is mRNA coded, there obviously is no simple relation between a mRNA structure encoding the multifunctional synthetase template and the peptide product. The synthetases are highly complicated enzyme systems, and can be considered the most complex multienzymes known today.

The main tools in evaluating the structural organization of these multifunctional polypeptides are limited proteolysis and analysis of early termination mutants, the latter being relevant only if there is a direct gene-multienzyme relation step. The best studied peptide synthetase produces the symmetrical decapeptide gramicidin S, and is formed under growth-limiting conditions by *Bacillus brevis* ATCC 9999 and related strains.

This synthetase consists of two multienzymes of 100 and 280 kd, catalyzing peptide synthesis from amino acids and  $MgATP^{2-}$  [7]. As early as 1954 Fritz Lipmann had proposed that chains of amino acid activating proteins could be responsible for the unique sequence of amino acids in peptide chains [8]. Twenty years later, in 1974, the first evidence for these enzyme chains had been obtained [9]. Preliminary disintegration studies on similar multienzymes forming tyrocidine [10] and bacitracin [11] indicated the existence of similar sized amino acid activating domains linked by exposed regions susceptible to proteolysis. In the case of gramicidin S synthetase multienzyme 2 cleavage patterns show that sites of attack of proteases are generally located within functional domains, and cleavage products differ in size and properties. Since at least 4 functional units are expected on this enzyme, information on sequence of domains may be obtained if fragments carrying more than one domain are available.

If gramicidin S non producers are checked for content of synthetase, and synthetases are scanned for size, as has been done by Kurahashi et al. [12], early termination mutants will show the order of translation of the proposed gene cluster. Since intermediary substrates are transported from one activating site to the next by a 4'-phosphopantetheine chain, one would expect that the sequence of the various activating functional domains would correspond to the sequence of amino acids in the final peptide product. This indeed has been concluded with both experimental techniques [13].

Summarized by the author

## References

- 1 Gaertner, F.H. and Cole, K.W.: Biochem. Biophys. Res. Comm. 75 (1977) 259.
- 2 Trends in Biol. Sci. 5, p. VII–VIII, Letters to the Editor (1980).
- 3 Döhren, H.v.: Trends in Biol. Sci. 5, VIII (1980)
- 4 Lynen, F.: in Cell Compartmentation and Metabolic Channeling (L. Nover, F. Lynen and K. Mothes, eds.), pp. 125–134, Gustav Fischer and Elsevier (1980).
- 5 Vitto, A., Cole, K.W. and Gaertner, F.H.: in Ref. 4, pp. 135–146.
- 6 Bisswanger, H. and Schminke-Ott, E. (eds.), Multifunctional Proteins, Wiley (1980).
- 7 Kleinkauf, H. and Koischwitz H.: in Ref. 6, pp. 217–233.
- 8 Lipmann, F.: in the Mechanism of Enzyme Action (W. D. McElroy, B. Glass, eds.) p. 599, John Hopkins Press, Baltimore (1954).
- 9 Kleinkauf, H. and Koischwitz, H.: in Lipmann-Symposium (D. Richter, ed.) pp. 336–344, de Gruyter (1974).
- 10 Lee, S.G., Roskovski, R. jr., Bauer, K. and Lipmann, F.: Biochem. 12 (1973) 398.
- 11 Frøyshov, Ø. and Mathiesen, A.: FEBS Lett. 106 (1979) 275.
- 12 Kambe, M., Imae, Y. and Kurahashi, K.: J. Biochem. (Tokyo) 75 (1974) 481.
- 13 Kleinkauf, H. and Koischwitz, H.: in Ref. 4, pp. 147–158.

## Berner Chemische Gesellschaft

4. Juni 1980

Prof. Dr. Ir. A. Cottenie, Laboratorium voor Analytische en Agrochemie, Universiteit Gent, B-9000 Gent

### Behaviour and Biological Importance of Heavy Metals in the Soil

The soil is a complex system acting as a reservoir containing all chemical elements in varying combinations and amounts.

Metallic elements with a specific weight higher than 5 are called heavy metals. The elements are stored in different ways and beside the amounts retained in the solid phase, parts are present as free ions in the soil solution, as soluble organo-mineral complexes and adsorbed at the soil colloids.

#### 1. Equilibrium between solid and liquid phase of the soil

A free ion  $M^{n+}$  in the liquid phase of the soil will precipitate when the solubility product of its compound with any reaction partner  $R^{m-}$  is reached. Heavy metals can precipitate with  $OH^-$ , carbonates, phosphates, molybdates and with several other compounds including humates, fulvates and other organic ligands.

Theoretically it is possible to predict the solubility of the elements in most chemical compounds that may be present in soils.

#### 2. Influence of soil organic matter on the behaviour of heavy metals

Fulvic acids form soluble metal chelates over a wide pH range, increasing the solubility of heavy metals. The proportions between free ions and their complexes are determined by the stability constants of the latter.

Complexes of heavy metals with humic acids are less soluble especially in acid medium. Soil organic matter acts as an important factor with regard to the mobility of heavy metals in soils. Its effect may be summarized as follows:

- fulvic acids form soluble complexes with heavy metals, thus favouring their mobility. These complexes are however less stable than the corresponding humic acid complexes,

- the humic acid fraction can form insoluble complexes especially in acid medium and in this way act as a storage pool for heavy metals.

### 3. Influence of adsorption on the behaviour of heavy metals in soils

The colloidal fraction of the soil consisting of clay (fraction  $< 2\mu$ ) amorphous oxides of Fe and Al and eventually also of organic material, acts as a negative ion exchanger. As a consequence heavy metal ions are removed from the soil solution and retained by adsorption at the colloidal surface. This is apparently due to specific adsorption reactions, in function of ionic properties such as radius, hydration, as well as to interactions with soil organic constituents or with Fe and Al (hydr)oxides.

At normal soil pH values, the adsorbed fraction of heavy metals is generally much higher than the water soluble one. Desorption occurs at lower pH, the critical value of which is about 5 for  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  and 3 for  $Cu^{2+}$  and  $Pb^{2+}$ .

### 4. Redox-potential and the behaviour of heavy metals

In reducing conditions the solubility of several heavy metals initially increases. In more reducing conditions, such as in flooded soils and sediments, in compacted soils covered by pavements or subjected to gas leaks, sulfide is formed and will precipitate most of the heavy metals as CuS, PbS, ZnS, CdS etc.

### 5. Mobility of heavy metals in soils

From a biological and ecological point of view the total contents of heavy metals in soils are seldom indicative for their effect. Biological and ecological significance depend upon their mobility. The mobile fraction of an element is defined as the sum of the soluble amount in the liquid phase and an amount, retained by the solid phase, which can be transferred to the liquid phase of the soil.

For practical purposes, the possible transfer of an element from the solid to the liquid phase of the soil can be studied by determining its mobility in function of pH.

The observed mobility increase with acidification is simultaneously due to desorption, solubilization of solid compounds, decomposition of organo-mineral complexes, which are all favoured by increasing  $H^+$  concentration.

### 6. Biological and ecological effects of heavy metals

The effect of soil enrichment with heavy metals on plants may appear as well in a quantitative as in a qualitative way.

The quantitative effect is expressed by a tolerance index

$$ti = \frac{\text{growth in enriched medium}}{\text{growth in normal medium}}$$

A qualitative effect consists in changing concentrations in the plant tissues. Depending on the element typical uptake patterns may be experimentally observed when the growth medium is enriched. This is expressed by a concentration index

$$C = \frac{\text{concentration in enriched plant tissue}}{\text{concentration in normal plant tissue}}$$

### 7. Final remarks

A complex system of precipitation, complexation and adsorption governs the retention of heavy metals in soils, but most of these reactions are reversible. In the order of importance for immobilizing heavy metals, the different mechanisms are:

- fixation by precipitation, because it can take place in all soils if the favourable conditions are created.
- adsorption, which is the more effective when the hysteresis phenomenon is quantitatively important.

Summarized by the author

## Chemische Gesellschaft Fribourg

10. Juni 1980

J. M. J. Tronchet, O. R. Martin and A.-P. Bonenfant, Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université de Genève, CH-1200 Genève

### Some recent advances in the chemistry of unsaturated sugars

Besides the interest of their own they present, the carbohydrates constitute useful chiral building blocks for the synthesis of non-carbohydrate compounds. We describe herein how to take advantage of the asymmetric induction they allow to realize a chain extension followed by a stereoselective or even stereospecific functionalization of the newly introduced moiety. The starting materials for these syntheses were aldehydosugars, 28 of these compounds, belonging to different types, being currently used in our Laboratory. As each of them can be easily homologated, more than fifty of these derivatives, of almost any configuration, are potentially available.

Treated with Wittig reagents, these aldehydosugars gave in good to excellent yields the corresponding chain-extended sugars as terminal enoses:  $Glyc-CHO + R_3P = C(X)X' \rightarrow Glyc-CH = \underset{1}{C} = \underset{2}{C} - Glyc$

$C(X)X'$  where Glyc stands for a sugar moiety, X for H, F, Cl, Br, I and  $X'$  for H, F, Cl, Br, I, CN, COR, COAr, COOR.

Only a few of the numerous reactions given by these very useful synthetic intermediates will be reported here. For example, from the dibromo- and dichloroenoses, heterosubstituted acetylenic sugars-bromo-, chloro-, arylthio-, dialkoxy-phosphoryl-ynoses-second or third generation synthetic intermediates, could be easily prepared as well as terminal acetylenic sugars and ynuronic acids. The difluoro analogues, upon treatment with a lithium N-alkyl-N-arylamide led to the corresponding gem-fluoro-enamines, synthetic equivalents of the unisolable ynamines. Each of these heterosubstituted ynoses (or equivalent thereof) allowed the synthesis of a wealth of different heterocycles. Diglycosyldiynes of the general structure  $3 Glyc-C \equiv C - C \equiv C - Glyc$ , diynosylphosphines  $4 Glyc-C \equiv C - P(R) - C \equiv C - Glyc$ , diynosylphosphin-oxides  $5 Glyc-C \equiv C - P(O)(R) - C \equiv C - Glyc$  on treatment with nucleophiles cyclized to phospholes or thiophenes (for 3) or dihydroazaphosphorines (for 5).

We report in a more detailed way on the chemistry of the gem-cyanoalogenoenoses  $6 Glyc-CH = C(Hal)CN$  (Hal = F, Cl, Br or I) which were obtained in excellent yields. In one series (Glyc = 1,2-O-isopropylidene-3-O-methyl- $\alpha$ -D-xylofuranos-4-yl), the eight possible compounds were isolated and submitted to a thorough comparative spectroscopic analysis.

Treated with a base (NaOH), the Z isomer of 6 (Hal = Br) gave the ynuronitrile  $7 Glyc-C \equiv C - C \equiv N$ , whereas the E isomer did not react. Reacted with 7, the fluoride and azide anions gave specifically the Z enoses  $8 Glyc-C(Nu) = CHCN$  (Nu = F or  $N_3$ ). Cyclization reactions of the trielectrophile  $6$  (Hal = Br)  $Glyc-CH = \underset{\alpha}{C}(Br) - \underset{\beta}{C} \equiv \underset{\gamma}{C} - N$  with binucleophiles were studied. 1,1-Bi-

nucleophiles like primary amines gave an  $\alpha,\beta$ -cyclization leading to cyanoaziridines. In the xylofuranose series, the first nucleophilic attack was stereospecific (onto the re face) as well as the reprotonation on the  $\beta$  carbon (cis) and the ring closure in such a way that the E isomer led stereospecifically to a cis ( $\alpha(S)$ ,  $\beta(R)$ ) aziridine whereas from the Z isomer an  $\alpha(S)$ ,  $\beta(S)$ -aziridine was formed. 1,2-Binucleophiles like  $NH_2OH$ ,  $NH_2CONHOH$ ,  $NH_2NHR$ ,  $HSCH_2COOR$ ,  $HOCH_2COOR$  gave an  $\alpha,\gamma$ -cyclization to five-membered aromatic heterocycles: 5-aminoisoxazoles, 3-aminoisoxazoles, pyrazoles, thiophenes, furanes resp., whereas 1,3-binucleophiles like guanidine led, via  $\alpha,\gamma$ -cyclization, to six-membered heterocycles (pyrimidines). The 1,4-binucleophiles of the type  $HX-CH_2CH_2-YH$  reacted regiospecifically via an  $\alpha,\beta$ -attack ( $X=Y=S$ ,  $X=O$ ,  $Y=S$ ) or an  $\alpha,\alpha$ -attack ( $X=Y=O$ ) or gave one or the other type of reaction depending on the conditions ( $X=Y=NHMe$ ,  $X=O$ ,  $Y=NHMe$ ). In the case of

HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH, under kinetic control, the four possible diastereoisomeric dithianes were formed, only one isomer being obtained after equilibration, the reaction becoming stereospecific under thermodynamic control.

Summarized by the author

## Chemische Gesellschaft Zürich

11. Juni 1980

Prof. Dr. Klaus Weinges, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg 1

### Asymmetrische Synthese nichtproteinogener Aminosäuren

Die nichtproteinogenen Aminosäuren zeigen oftmals besondere biologische, zum Teil toxische Wirkungen, so dass ihre Anwendung in Biologie und Medizin von Interesse ist. Selbstverständlich besitzen auch die nichtproteinogenen Aminosäuren in der Regel am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom ein Chiralitätszentrum mit allen Konsequenzen für die konfigurationsabhängigen physiologischen Reaktionen. Um ihre physiologische Wirkung untersuchen zu können, ist es deshalb notwendig, sie in optisch aktiver Form herzustellen.

Von den vielen beschriebenen Verfahren [1] zur Herstellung optisch aktiver Aminosäuren sind nur solche von präparativem Nutzen, die mittels einer chiralen Hilfssubstanz eine vollständige Überführung einer achiralen Ausgangsverbindung zum gewünschten Enantiomeren erlauben. Für diese sogenannten chiral ökonomischen Synthesen kommen Racematspaltung mit Rückführung [2] und bevorzugt asymmetrische Synthesen in Betracht. Bei der von uns beschriebenen asymmetrischen Synthese [3–7] verwenden wir das (4S, 5S)-(+)-5-Amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (2) als chirales Hilfsamin, das in grossen Mengen als Nebenprodukt bei der Chloramphenicol-Synthese anfällt. Die auf diesem Weg zugänglichen Aminosäuren 6 sind optisch 100% rein und ihre chemischen Ausbeuten können bis zu 90% betragen.

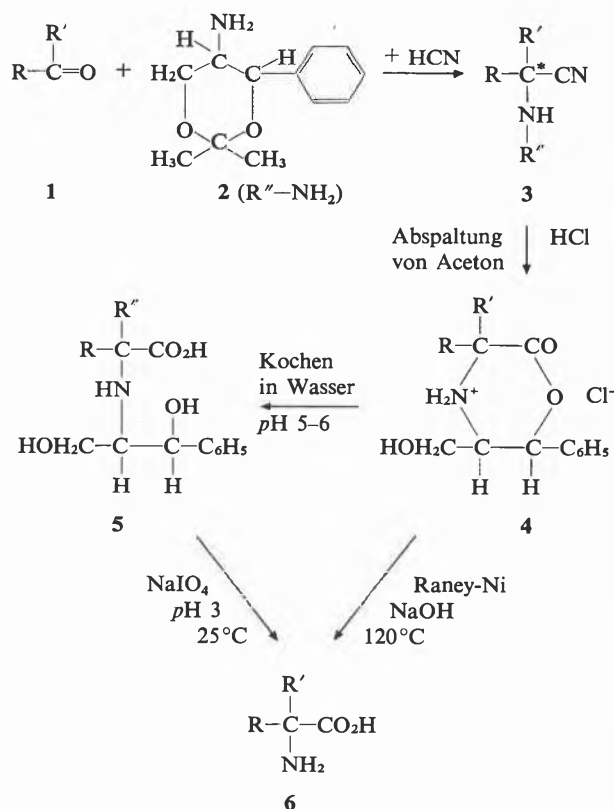
Die wesentlichen Erkenntnisse, die wir aus den Untersuchungen der asymmetrischen Synthese erhalten haben, lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen:

1. Es können Ketone (1, R, R' = Alkyl) und Aldehyde (1, R = Alkyl, R' = H) als Ausgangsverbindungen verwendet werden. In der ersten Reaktionsstufe entstehen zwei diastereomere Aminonitrile 3, wobei das Diastereomere mit der kleineren Aktivierungsenergie im Überschuss gebildet wird (asymmetrische Induktion). In den meisten Fällen überwiegt das Diastereomere mit L-Konfiguration am neuen Chiralitätszentrum (C\* in 3). Bei der Kristallisation kann durch asymmetrische Umlagerung zweiter Art der chiralen labilen Aminonitrile eine vollständige Überführung in ein Diastereomeres erfolgen. Dieses ist häufig, aber nicht immer mit dem im Überschuss vorhandenen identisch. Ist der Löslichkeitsunterschied der Diastereomeren zu gering, fallen die Aminonitrile meist als nicht kristalline Diastereomeren-gemische an. Bei den  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -aminonitrilen können optische Reinheit und Konfiguration <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [3–7].

2. Aus den optisch aktiven Aminonitrilen 3 werden durch Verseifung mit konz. Salzsäure die Tetrahydro-1,4-oxazine als Hydrochloride 4 gebildet, die sich als sehr reaktionsfähig erwiesen haben [8].

3. Die Abspaltung der Hilfschiralitätszentren aus 4 kann mit Raney-Nickel und Luftsauerstoff in alkalischer Lösung bei 120°C ausgeführt werden. Unter diesen Bedingungen lassen sich aber nur optisch aktive  $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -aminosäuren herstellen, da  $\alpha$ -H- $\alpha$ -aminosäuren in alkalischer Lösung sehr leicht racemisieren. Um auch  $\alpha$ -H- $\alpha$ -aminosäuren herstellen zu können, müssen die Rohprodukte der Tetrahydro-1,4-oxazine 4 zu den N-substituierten Aminosäuren 5 hydrolysiert werden. Dies geschieht einfach durch Kochen in Wasser und Einstellung des pH-Wertes auf 5–6. Die Rohprodukte 5 werden durch Umkristalli-

sieren aus Wasser mit wenig Methanol gereinigt. Die Ausbeuten liegen zwischen 80–90%. Die N-substituierten Aminosäuren 5 lassen sich wie vicinale Diole mit Natriumperiodat spalten. Die besten Ergebnisse erzielt man, wenn man die wässrige Suspen-



sion von 5 und 2 Moläquivalente Natriumperiodat mit verdünnter Salzsäure auf pH 2.8–3.0 einstellt und etwa 30 h bei Raumtemperatur rührt. Die Ausbeuten sind geringer als die bei der Spaltung mit Raney-Nickel.

Wie man aus dem Syntheseweg erkennt, entsteht in der ersten Reaktionsstufe das neue Chiralitätszentrum, das am Ende der Synthese für die entstehenden Aminosäuren 6 ausschlaggebend ist. An diesem Kohlenstoffatom findet keine Reaktion mehr bei den weiteren Syntheseschritten statt. Um optisch reine Aminosäuren zu erhalten, ist es also wichtig, dass wir optisch reine Aminonitrile herstellen. Somit lässt sich schon nach der ersten Reaktionsstufe, also mit geringem Zeitaufwand (ca. 11/2 h), über den Erfolg der asymmetrischen Synthese entscheiden. Da sich gezeigt hat, dass die Umsetzung verschiedener Carbonylverbindungen mit 2 als chirales Hilfsamin nicht immer zu kristallinen Aminonitrilen führt, werden durch Einsetzen von strukturell variierten 5-Amino-4-phenyl-1,3-dioxanen [6] oft kristalline, optisch reine Aminonitrile erhalten. Autoreferat

### Literatur

- 1 Zusammenfassungen siehe: K. Weinges und B. Stemmler: Recent Developments in the Chemistry of Natural Carbon Compounds, 1. Aufl., S. 91, Akadémiai Kiado, Budapest 1976; D. Valentine, jr. und J. W. Scott: Synthesis, 1978, 329; H. B. Kagan und J. C. Fiaud: Top. Stereochem. 10 (1978) 175.
- 2 A. Fischli: Chimia, 30 (1976) 4.
- 3 K. Weinges, G. Graab, D. Nagel und B. Stemmler: Chem. Ber. 104 (1971) 3594.
- 4 K. Weinges und B. Stemmler: Chem. Ber. 106 (1973) 2291.

- 5 K. Weinges, K. Gries, B. Stemmler und W. Schrank: Chem. Ber. 110 (1977) 2098.  
 6 K. Weinges, K.-P. Klotz und H. Droste: Chem. Ber. 113 (1980) 711.  
 7 K. Weinges und H. Blackholm: Chem. Ber. im Druck (1980).  
 8 K. Weinges und G. Brune: Chem. Ber. 113 (1980) 722.

## Chemische Gesellschaft Zürich

2. Juli 1980

Prof. Dr. H. K. Lieser, Fachbereich Anorganische Chemie und Kernchemie, Technische Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt

### Selektive Trennungen in der anorganischen Chemie; Beispiel: Abtrennung von Uran aus Meerwasser

#### 1. Einführung

Meerwasser enthält pro Liter etwa  $3 \mu\text{g}$  Uran und  $0,02 \mu\text{g}$  Gold, daneben 34 g gelöste Salze, davon 27 g Natriumchlorid. Bei einem Gesamtvolumen des Meerwassers von  $1,35 \cdot 10^{18} \text{ m}^3$  errechnet sich der Gesamtgehalt an Uran im Meerwasser zu  $4 \cdot 10^9 \text{ t}$ . Dem steht ein Gesamtgehalt an Uran in den abbauwürdigen Uranerzen von nur  $4 \cdot 10^6 \text{ t}$  gegenüber, während der Urangehalt in den weiteren bekannten Uranvorkommen mit relativ niedrigem Urangehalt etwa  $10^8 \text{ t}$  beträgt. Das Interesse an dem im Meerwasser vorhandenen Uran wird verständlich, wenn man das «Energieäquivalent» des Urans betrachtet: Der Urangehalt des Meerwassers entspricht hinsichtlich der daraus gewinnbaren Energie etwa 6 g Kohlenstoff oder Erdöl pro Liter.

Zur Abtrennung von Elementen, die in derartigen niedrigen Konzentrationen neben einem grossen Überschuss an anderen Substanzen vorliegen, wie Uran oder Gold in Meerwasser, sind Trennverfahren sehr hoher Selektivität erforderlich. Die Selektivität  $S$  wird definiert durch die Gleichung:  $S = \log K_1 - \log K_2$ , wobei  $K_1$  der Verteilungskoeffizient für das abzutrennende Element ist und  $K_2$  der Verteilungskoeffizient für die anderen Elemente. Für ein erfolgreiches Trennverfahren, z. B. durch Ionenaustausch, sind Werte für  $K_1$  von der Grössenordnung  $> 10^6 \text{ ml/g}$  erwünscht und Werte für  $K_2$  von der Grössenordnung  $< 10 \text{ ml/g}$ ; d. h., die Selektivität des Trennverfahrens sollte grösser sein als 5 ( $S > 5$ ). Eine kritische Betrachtung der verschiedenen in der Chemie gebräuchlichen Trennverfahren zeigt, dass für die hier gestellte Aufgabe Ionenaustauschverfahren, Chemisorption oder Mitfällung am besten geeignet sind.

#### 2. Anorganische Austauscher

Verschiedene anorganische Austauscher zeigen eine hohe Selektivität für Metalle [1]. So ist wasserhaltiges Titandioxid für die Abtrennung von Uran aus Meerwasser geeignet. Es wird in einer Versuchsanlage in Takamatsu in Japan verwendet [2]. Wasserhaltiges Antimonoxid eignet sich für die selektive Abtrennung von Natrium [3]. Wasserhaltige Phosphate und in stärkerer Masse Hexacyanoferrate zeigen hohe Verteilungskoeffizienten für Cs [4]. Ein Vergleich der Verteilungskoeffizienten von Harzaustauschern und von Titanhexacyanoferrat für Alkaliionen macht die hohe Selektivität des Titanhexacyanoferrats im Vergleich zu der niedrigen Selektivität der Harzaustauscher deutlich. Allerdings kann die Selektivität in Gegenwart von Säuren oder Salzlösungen verloren gehen, wobei man unter diesen Bedingungen einen starken Abfall der Verteilungskoeffizienten findet [5]. Ein interessanter Vorgang bei Verwendung anorganischer Sorbentien ist die hydrolytische Adsorption [6]. Sie erlaubt die Trennung von Metallen, die in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, z. B. Al und Zn [7]. Auch Uran wird an  $\text{TiO}_2$  durch hydrolytische Adsorption gebunden [8]. Die Untersuchung verschiedener Sorbentien [9] zeigt, dass  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  das in Oberflächenwasser und in Meerwasser gelöste Uran quantitativ binden, in geringerem Umfang auch die Spurenelemente Pb und Zn. Während das Uran in diesen Wässern als Carbonatkomplex

gelöst ist, befindet sich z. B. das Eisen in den Schwebstoffen.  $\text{ZrO}_2$  bindet die Spurenelemente in geringerem Umfang als  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [9].

Nachteile anorganischer Austauscher wie  $\text{TiO}_2$  sind ihre geringe mechanische Stabilität und die niedrige Sorptionsgeschwindigkeit [10]. Infolge der geringen mechanischen Stabilität erfahren die Körner des  $\text{TiO}_2$  einen merklichen Abrieb, wenn sie in Wasser suspendiert werden, wobei auch das an der Oberfläche gebundene Uran wieder ausgetragen wird.

Beispiele für Trennungen hoher Selektivität sind die Aufnahme von markierten Strontiumionen durch Strontiumsulfat infolge Rekristallisation [11] sowie die Abtrennung von Iod durch Silber-haltige Verbindungen [12,13], z. B. die Abtrennung von Iodidionen aus Lösungen durch  $\text{AgCl}$  [13] oder von Iod aus der Gasphase [14].

#### 3. Organische Austauscher

Organische Austauscher zeigen hohe Selektivität, wenn sie Ankergruppen enthalten, die stabile Komplexverbindungen bilden. Ein Beispiel ist ein Polystyrol-Austauscher mit Tetraphenylboratgruppen, dessen Selektivität für die schwereren Alkaliionen sehr ausgeprägt ist [15]. Die Synthese organischer Austauscher wird in der Weise ausgeführt, dass chelatbildende Ankergruppen, z. B. solche, die als metallorganische Reagenzien bekannt sind, über eine geeignete Brückengruppe, z. B. ein Vinylsulfon oder Trichlortriazin, an eine Gerüstsubstanz wie Cellulose oder Polystyrol gebunden werden [16]. Dieses Syntheseprinzip erlaubt sehr viele Varianten. Gute Austauschereigenschaften besitzt z. B. der Celluloseaustauscher Hyphan (Riedel de-Haen, Seelze), der auf der Basis von pulvriger Cellulose, «bead»-Cellulose, langfaseriger Cellulose (Watte) oder Baumwollgewebe hergestellt werden kann.

Die rasche Gleichgewichtseinstellung der Celluloseaustauscher ist ein besonderer Vorteil [10]. Die Selektivität hängt von der Wahl der Ankergruppe ab. Salicylsäure als Ankergruppe zeigt nur eine mittelmässige Selektivität, während die Selektivität bei dem Celluloseaustauscher Hyphan sehr stark ausgeprägt ist [16]. Auch der Tiron-Austauscher lässt deutlich die Differenzierung zwischen Übergangsmetallen wie Fe und Hauptgruppenelementen wie Sr erkennen [17]. Der Pyrogallol-Austauscher erlaubt die Trennung von  $\text{Sb}^{\text{III}}$  und  $\text{Sb}^{\text{V}}$  [18].

Aufgrund der hohen Selektivität der Austauscher ist es möglich, aus p. a. Reagenzien Spurenelemente wie Fe oder Cu durch eine einmalige Filtration in ihrer Konzentration um den Faktor  $10^2$  bis  $10^3$  herabzusetzen, d. h. den Spurenelementgehalt vom ppm-Bereich in den ppb-Bereich zu erniedrigen [19]. Ein weiteres Beispiel für die Ausnutzung der hohen Selektivität ist die Trennung der Lanthaniden [20].

#### 4. Anwendungen in der Analyse

Die Anwendung der hochselektiven chelatbildenden Austauscher in der Analyse zur Voranreicherung oder Abtrennung von Spurenelementen ist naheliegend. Für diese Abtrennung werden drei Verfahren verwendet [21]: Schüttelverfahren, Säulenverfahren und Filterverfahren. Im letzten Fall werden Filterpapiere eingesetzt, wobei die Ankergruppen auf der Cellulosefaser durch Synthese aufgebracht sind [22]. Die Ausbeute der Abtrennung liegt für eine grössere Anzahl von Schwermetallen zwischen 90 und 100 %, so dass der Gehalt an diesen Schwermetallen in Lösungen oder natürlichen Wässern nach ihrer Abtrennung direkt durch Röntgenfluoreszenzanalyse oder instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt werden kann [24].

Der farblose Celluloseaustauscher mit Salicylsäure als Ankergruppe eignet sich für die chromatographische Bestimmung von Spurenelementen in Trennröhrchen [25]. Dieser Austauscher wird durch Fe dunkelbraun gefärbt, durch Cu hellgrün und durch  $\text{UO}_2^{+2}$ -Ionen hellbraun.

#### 5. Abtrennung von Uran aus natürlichen Wässern

Für die Abtrennung von Uran aus natürlichen Wässern sind die Austauscher mit Hyphan als Ankergruppe gut geeignet. Der Ver-

teilungskoeffizient für Uranylionen beträgt bei pH 6 bis 7 in Abwesenheit von Fremdsalzen  $10^{5,8}$ ; in Gegenwart von 0,5 M NaCl (Konzentration an NaCl in Meerwasser) sinkt er auf  $10^{5,4}$  ab und selbst in 4 M NaCl-Lösungen beträgt er noch  $10^{5,3}$ ; d. h. dieser Austauscher hat eine hohe Selektivität für Uranylionen [26]. Versuche zur Abtrennung von Uran aus Trinkwasser in Trennsäulen erbrachten bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 1–2 ml  $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$  eine Uranausbeute von 100 % und bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 7–9 ml  $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$  eine Uranausbeute von etwa 70 %, jeweils bezogen auf das im Wasser vorhandene Uran. Der Einsatz der gleichen Austauscher mit Hyphan als Ankergruppe auf der Basis von Cellulose und Polystyrol für die Uranabtrennung aus Meerwasser in einer Versuchsanlage in Miami [27] in einem einstufigen Schwebbettverfahren führte zu einer Ausbeute von etwa 30 %. Die Versuche, die sich über einen Zeitraum von mehreren Monaten erstreckten, werden zur Zeit ausgewertet.

#### Literatur

- 1 C. B. Amphlett: Inorganic ion exchangers, Elsevier, Amsterdam 1964
- 2 Industrial Research 17 (1975) 32.
- 3 F. Girardi und E. Sabbioni: J. Radioanal. Chem. 1 (1968) 169.
- 4 K. H. Lieser: Ionenaustauscheigenschaften von Titanphosphat, Darmstadt 1971.
- 5 I. Sipos-Galiba und K. H. Lieser: Radiochem. Radioanal. Lett. 42 (1980) 329.
- 6 R. Fricke und H. Schmäh: Z. anorg. Chem. 255 (1948) 253.
- 7 H. W. Kohlschütter, H. Getrost und S. Miedtank: Z. anorg. allg. Chem. 308 (1961) 190.
- 8 K. H. Lieser, I. Loc und S. Quandt: Radiochim. Acta 23 (1976) 133.
- 9 K. H. Lieser, S. Quandt und B. Gleitsmann: Fresenius Z. Anal. Chem. 298 (1979) 378.
- 10 F. Ambe, P. Burba und K. H. Lieser: Fresenius Z. Anal. Chem. 295 (1979) 13.
- 11 K. H. Lieser, H. Braun und H. Mager: J. Radioanal. Chem. 32 (1976) 367.
- 12 W. Hild und K. H. Lieser: Naturwiss. 51 (1964) 12.
- 13 K. H. Lieser und W. Hild: Radiochim. Acta 7 (1967) 74.
- 14 J. Oberhansberg und K. H. Lieser: BMWF-FB K 69–12.
- 15 H. Oeser: Dissertation Darmstadt 1965.
- 16 K. H. Lieser: Pure & Appl. Chem. 51 (1979) 1503.
- 17 P. Burba, M. Griesbach und K. H. Lieser: Z. Anal. Chem. 284 (1977) 257.
- 18 J. Tscholakowa, P. Burba, B. Gleitsmann und K. H. Lieser: Fresenius Z. Anal. Chem. 300 (1980) 121.
- 19 M. Förster: Dissertation Darmstadt 1980.
- 20 F. Ambe, P. Burba und K. H. Lieser: Fresenius Z. Anal. Chem. 289 (1978) 96.
- 21 K. H. Lieser, E. Breitwieser, P. Burba, H.-M. Röber und R. Spatz: Mikrochim. Acta 1978 I, 363.
- 22 H.-M. Röber, P. Burba und K. H. Lieser: Angew. Makromol. Chem. 85 (1980) 137.
- 23 P. Burba, B. Gleitsmann und K. H. Lieser: Fresenius Z. Anal. Chem. 289 (1978) 28.
- 24 P. Burba und K. H. Lieser: Fresenius Z. Anal. Chem. 297 (1979) 374.
- 25 P. Burba und K. H. Lieser: Fresenius Z. Anal. Chem. 291 (1978) 205.
- 26 P. Burba und K. H. Lieser: Fresenius Z. Anal. Chem. 298 (1979) 373.
- 27 Versuchsanlage der Uranerzbergbau GmbH, Bonn.

# Praxis, Technik

## Biologische Eliminierbarkeit organischer Verbindungen



Werner Schefer

Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) St. Gallen



Oskar Wälchli\*

### Abstract

#### Biological Elimination of Organic Compounds

The Biological elimination behaviour of organic chemical compounds is one of the fundamental properties in evaluating their environmental compatibility. A static test method using activated sludge as the biological medium and dissolved organic carbon (DOC) as the analytical criterion is found to be suitable. This test may approximate bioelimination processes occurring in a sewage treatment plant. The authors suggest to group water soluble organic compounds into three classes according to their degree of bioelimination under test conditions.

### 1. Begriffe, Prüfkriterien

Verschiedene Länder haben gesetzliche Bestimmungen zum Schutz vor nachteiligen Wirkungen chemischer Stoffe erlassen oder stehen im Begriff, dies zu tun. Dabei kommt dem Begriff der «Umweltverträglichkeit» und, als einem besonders wichtigen Bestandteil hiervon, dem Kriterium «Biologische Eliminierbarkeit» eine entscheidende Bedeutung zu. Zwar versteht man darunter meist einschränkend das Verhalten gegenüber *aeroben Mikroorganismen des Wassers*. Prüfungen in diesem Medium geben aber, wie die Erfahrung zeigt, über die unmittelbaren Belange des Gewässerschutzes hinaus Hinweise auf das Verhalten gegenüber aeroben Mikroorganismen allgemein. – Mit «Eliminierbarkeit» anstelle von «Abbaubarkeit» wird zum Ausdruck gebracht, dass auch Adsorptions-, Fällungs- und

andere Vorgänge mitbestimmend dafür sein können, inwieweit eine Substanz bzw. ihre Teilabbauprodukte der Wasserphase entzogen werden.

Aufbauend auf den Erfahrungen der Fünfziger Jahre mit biologischen Prüfungen an *Detergentien* hat sich die Prüfmethodik seither ständig weiter entwickelt. Heute stehen für *wasserlösliche* organische Verbindungen ausgereifte Verfahren zur Verfügung. Zu solchen dürfen allerdings nur jene gezählt werden, deren Analytik den jeweiligen Grad der biologischen Elimination unverfälscht anzeigt und nicht, wie das bei Waschmittelprüfungen zum Teil immer noch gesetzlich verankert ist [1], lediglich auf Kriterien eines Teilabbaus basiert. Wir sehen es als grossen Erfolg an, dass neuerdings international, besonders im Rahmen eines Chemikalien-Testprogramms der OECD, der *gelöste organische Kohlenstoff* (DOC) als massgebender Summenparameter an Bedeutung gewonnen hat. Auch eine vom Bundesamt für Umweltschutz eingesetzte Kommission zur Ausarbeitung eines schweizerischen Prüfverfahrens führt ihre Arbeiten auf der Basis dieses Parameters durch. Der DOC gibt in der Tat täuschungsfrei an, wieviel in organischer Substanz gebundener Kohlenstoff in den jeweiligen Prüfungsstadien noch in der Wasserphase verblieben, also nicht eliminiert ist.

### 2. Die gebräuchlichen Versuchsanordnungen

Weniger Übereinstimmung besteht hinsichtlich der apparativen Anordnung im «Bioversuch» (bio-assay), der in den verschiedenen Ländern in einer grossen Zahl von Varianten durchgeführt wird. Immerhin lassen sich – in Verbindung mit der DOC-Analytik – drei Prüfprinzipien unterscheiden (Tabelle 1).

### 3. Der Standtest mit Belebtschlamm

#### 3.1 Aussagebereich

In neuester Zeit hat sich unter den drei beschriebenen Versuchsanordnungen auch der Standtest mit belüftetem Belebtschlamm mehr und mehr eingeführt. Er ist als «Labor-Kläranlage ohne Zu- und Abfluss» einfach in der Anwendung und geeignet für Prüfungen in grossen Serien. Obwohl die Behandlungsdauer im Prüfverfahren wesentlich länger ist als die Aufenthaltszeiten in Abwasserreinigungsanlagen, gilt der Test bei zweckmässiger Auswertung als ein brauchbares Modell für das Geschehen in der biologischen Abwasserreinigung

\* Dr. Werner Schefer und Prof. Dr. Oskar Wälchli, Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), CH-9000 St. Gallen

Tabelle 1

Methoden	Prinzip	Apparatur	Aussagebereich	Bemerkungen
Statischer Test mit Bakterien [2]	Auflösen der Prüfsubstanz in mineralischer Nährlösung mit schwacher Bakterien-Impfung; Schütteln oder Belüften. Versuchsdauer 20 bis 30 Tage	Offene Schüttelflasche	Eliminationsverhalten unter gewässerähnlichen Bedingungen	Sog. modifizierter OECD-Auswahltest mit DOC-Analytik; Konz. der Prüfsubstanz entsprechend 5–20 mg DOC/l
Durchflusstest mit Belebtschlamm [1]	Auflösen der Prüfsubstanz in künstlichem Abwasser und kontinuierliches Einleiten in Belebtschlammapparatur. Versuchsdauer ca. 30 Tage	Belüftungsgefäß verbunden mit Absetzbecken und Schlamm-Rückführung. Zu- und Abfluss	Eliminationsverhalten in Kläranlage mit gut adaptiertem Belebtschlamm	Sog. Bestätigungstest der OECD, jedoch mit DOC-Analytik
Standtest mit Belebtschlamm [3,4]	Auflösen der Prüfsubstanz in belüftetem Belebtschlamm. Versuchsdauer 14 bis 28 Tage	Zylindrisches Glasgefäß, Luftzufuhr von unten durch Glasfritte	Eliminationsverhalten unter ähnlichen Bedingungen wie in Belebtschlamm-Kläranlage	Als EMPA-Testmethode: Konz. der Prüfsubstanz entsprechend 50 mg DOC/l; Belebtschlamm-Konz. 0,2 g TS/l

der Praxis. Die Abbaugeschwindigkeiten sind gegenüber dem statischen Test mit Bakterien stark erhöht (Beispiel in Abb. 1).

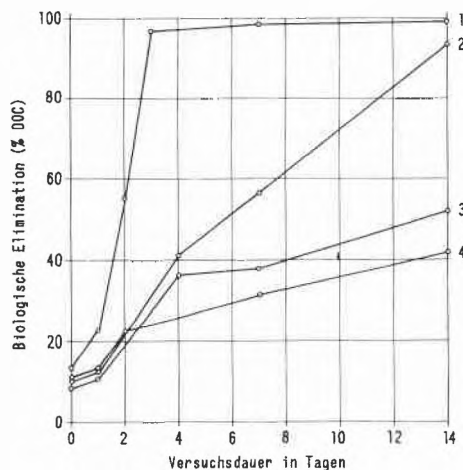


Abb. 1: Einfluss der Biomasse-Konzentration auf den Verlauf der biologischen Elimination (Abnehmende Biomasse-Konzentration in der Versuchsfolge 1–4)

Prüfsubstanz: Fettalkohol-polyglykoläther mit 10 AeO, Konz. entspr. 50 mg TOC/l

- 1 Belebtschlamm mit 2 g TS/l (EMPA-Methode)
- 2 Verdünnter Belebtschlamm mit 0,2 g TS/l (EMPA-Methode)
- 3 Filtrat des Belebtschlammes aus Versuch 2 (Bakterien, ohne Schlammflocken)
- 4 Schwaches Inoculum aus Gartenerde-Extrakt (Modifizierter OECD-Auswahltest; Prüfsubstanzkonz. entspr. 20 mg DOC/l)

### 3.2 Reproduzierbarkeit

Die Provenienz des Belebtschlammes beeinflusst den Verlauf der Eliminationskurve einer bestimmten Prüfsubstanz. In Abb. 2 ist das Ergebnis eines Vergleichsversuchs unter vier Laboratorien dargestellt, von denen jedes einen individuellen Belebtschlamm aus jeweils benachbarten Grosskläranlagen verwendete. Die Abwei-

chungen liegen in einem erklärbaren und unseres Erachtens tragbaren Rahmen, wenn man die sehr ungleichen Voraussetzungen dieses Versuchs berücksichtigt. Der analoge Versuch mit vier verschiedenen Belebtschlämmen, jedoch im gleichen Laboratorium (EMPA) durchgeführt, ergab zumindest bezüglich des Endwertes nach 14 Tagen eine wesentlich bessere Übereinstimmung (Abb. 3). Die EMPA verwendet im Normalfall Belebtschlamm aus Kläranlagen, denen überwiegend häusliche und höchstens ganz geringe Anteile industrieller Abwässer zufließen.

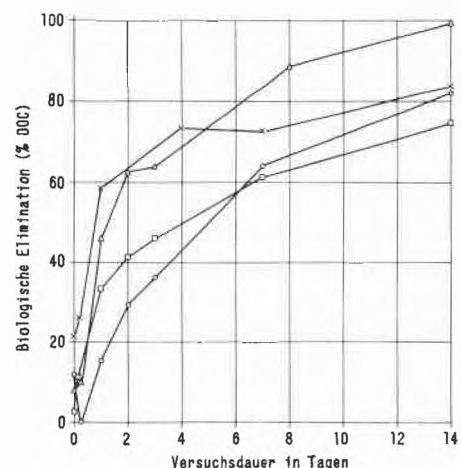


Abb. 2: Ergebnis eines Vergleichsversuchs unter 4 Laboratorien Prüfsubstanz: Fettalkohol-polyglykoläther mit 10 AeO Prüfmethode: Standtest mit Belebtschlamm 0,2 g TS/l, Prüfsubstanz-Konzentration entspr. 50 mg DOC/l Individuelle Wahl des Belebtschlammes aus 4 verschiedenen Abwasserreinigungsanlagen.

Eine nochmals verbesserte Reproduzierbarkeit ergibt sich, wenn jede Belebtschlamm-Charge mittels einer Kontrollsubstanz (z.B. Äthylenglykol) auf ihre biologische Aktivität geprüft wird. Dabei genügt eine DOC-

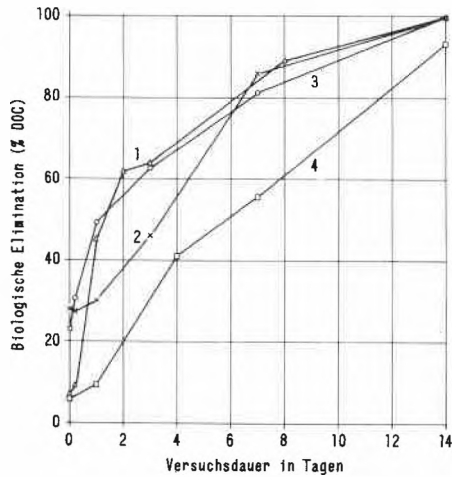


Abb. 3: Ergebnis eines Vergleichsversuchs im gleichen Laboratorium (EMPA), jedoch mit 4 verschiedenen Belebtschlümmen Prüfsubstanz: Fettalkohol-polyglykoläther mit 10 AeO Prüfmethode: Standtest mit Belebtschlamm 0,2 g TS/l, Prüfsubstanz-Konzentration entspr. 50 mg DOC/l

- 1 Belebtschlamm Herisau 14.5.76
- 2 Belebtschlamm Teufen 12.2.78
- 3 Belebtschlamm Flawil 8.6.78
- 4 Belebtschlamm Teufen 10.3.77

Bestimmung nach bestimmter Behandlungsdauer (z. B. 3 Tage). Wurde die Kontrollsubstanz zu mindestens 90% eliminiert, so ist der Schlamm genügend aktiv, andernfalls wird er ausgeschieden (Abb. 4).

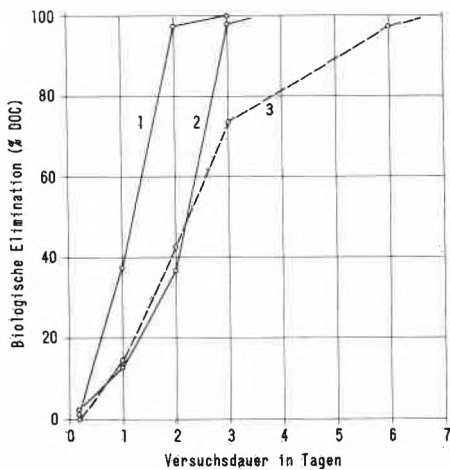


Abb. 4: Prüfung der Aktivität von Belebtschlümmen mit Hilfe einer Kontrollsubstanz (Äthylenglykol)

- 1 Beispiel eines Belebtschlammes aus Kläranlage mit vorwiegend häuslichem Abwasser
- 2, 3 Beispiele von Belebtschlümmen aus Kläranlagen mit hohen Anteilen an Industrieabwässern aus Textilveredlungsbetrieben

Die Belebtschlümmen 1 und 2 erfüllen die Anforderung an die Aktivität (nach 3 Tagen mindestens 90%ige Elimination von Äthylenglykol). Belebtschlamm 3 ist für den Eliminationstest ungeeignet und muss ausgeschieden werden.

### 3.3 Mögliche Verfälschung durch toxische Substanzen

Erfahrungswerte zeigen, dass viele der in Frage kommenden organischen Verbindungen bis zu Konzentrationen entsprechend 50 mg DOC/l bei der Belebtschlammkonzentration 0,2 g Trockensubstanz pro Liter noch keine Hemmwirkung ausüben. In zu hoher Konzentration können dagegen auch an sich leicht biologisch eliminierbare Substanzen die Tätigkeit der Mikroorganismen zum Erliegen bringen, das Prüfergebnis also verfälschen. So erwies sich *p*-Nitrophenol in einer Ausgangskonzentration entsprechend 50 mg TOC/l als leicht, bei 300 mg DOC/l dagegen als schwer eliminierbar; dies, obwohl das Verhältnis von Prüfsubstanz-Konzentration zu Belebtschlamm-Trockenmasse in beiden Fällen sehr ähnlich war (Abb. 5). Auf Grund des Ergebnisses einer separaten Prüfung auf Schlammtoxizität (Prüfmethode siehe [7]) muss dieser Befund auf eine Giftwirkung für die Mikroorganismen des Belebtschlammes zurückgeführt werden, der Wert für LC<sub>50</sub> lag bei 200 mg Substanz pro Liter. – Es ist unerlässlich, die Phänomene Elimination und Toxizität durch Wahl einer genügend niedrigen Prüfsubstanzkonzentration klar zu trennen.

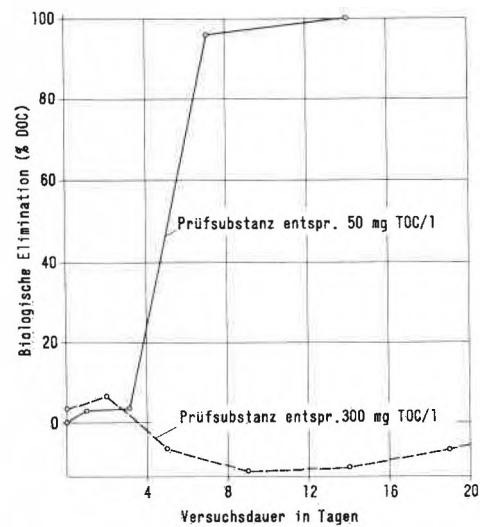


Abb. 5: Biologisches Eliminationsverhalten von *p*-Nitrophenol in niedriger und hoher Konzentration

- Leichte Eliminierbarkeit nach Adaptationsphase; Belebtschlamm mit 0,2 g TS/l
- Schwere Eliminierbarkeit bei zu hoher Prüfsubstanzkonzentration (toxische Hemmung); Belebtschlamm mit 1,0 g TS/l

### 3.4 Fragen der Adaptation

Auch im Falle leicht abbaubarer Stoffe benötigen die Mikroorganismen in der Regel eine wenn auch kurzfristige Adaptation (Angewöhnung). Andererseits gelingt es in vielen Fällen durch Schaffung idealer Adaptationsverhältnisse, selbst resistente organische Verbindungen biologisch abzubauen. Zwischen den beiden Extremen liegt eine sehr weite Bereich, in welchem

eine Prüfmethode, wenn sie auf die Gegebenheiten der Praxis anwendbar sein soll, «das richtige Mass halten» muss. Dabei ist auf die in den Industrieländern mehr oder weniger weitgehend verwirklichte und in Zukunft noch vermehrt zu erwartende Abwasserreinigung in biologischen Kläranlagen abzustellen. Die Mikroorganismen des Belebtschlammes oder des Tropfkörper-Rasens sind an ihre «Stammgäste», d.h. an die immer wiederkehrenden Abwasserinhaltsstoffe, meist gut adaptiert. Sie sind aber oftmals nicht in der Lage, «unerwarteten Besuch» zu verkraften: Unregelmässig, mit Unterbrüchen von einer bis mehreren Wochen eintreffende chemische Verbindungen passieren die biologische Stufe mitunter ohne jeden Abbau, weil die lediglich nach Stunden bemessene Aufenthaltszeit für eine Adaptation viel zu kurz ist. Für die Prüfung im Laboratorium bedeutet dies, dass es nicht Aufgabe einer Untersuchungsmethode sein kann, jedem denkbaren Fall gerecht zu werden, sondern das Geschehen in der biologischen Abwasserreinigung *in seinen Grundzügen* zu simulieren. Dabei darf die Adaptation weder vernachlässigt noch durch praxisfremde Prüfbedingungen zu stark begünstigt werden. Die dem EMPA-Test zugrunde gelegte Behandlungsdauer von 14 Tagen ermöglicht den Mikroorganismen eine angemessene Adaptation und bringt, wie wir aus vergleichenden Messungen an Kläranlage-Abflüssen schliessen [5], in der Regel eine gute Annäherung an die in biologischen Kläranlagen beobachteten Eliminationsraten. Das schliesst nicht aus, dass je nach Problemstellung längere Behandlungszeiten, z.B. 28 Tage, angezeigt sein

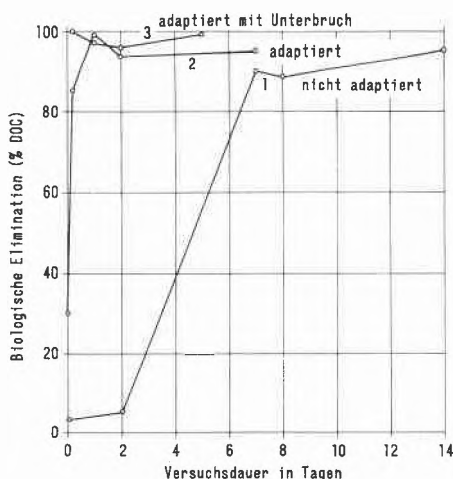


Abb. 6: Biologisches Eliminationsverhalten von Poly- $\alpha$ -oxy-acrylsäure (Na-Salz) in substanzadaptiertem Belebtschlamm (EMPA-Methode)

- 1 nicht adaptiert: Belebtschlamm 2 g TS/l + Prüfsubstanz entspr. 50 mg TOC/l
- 2 adaptiert: Belebtschlamm 2 g TS/l + Prüfsubstanz entspr. 50 mg TOC/l während 7 Tagen vorbelüftet, dann erneut Prüfsubstanz entspr. 50 mg DOC/l zugefügt
- 3 adaptiert mit Unterbruch: Wie 2, jedoch 14 Tage statt 7 Tage vorbelüftet.

können. Sofern darüber hinaus bei schwer eliminierbaren Verbindungen die Wirkung der Adaptation noch besonders untersucht werden soll, kann der gleiche Test mit einem an die Prüfsubstanz adaptierten Schlamm wiederholt werden. Abb. 6 zeigt das Vorgehen am Beispiel des Natriumsalzes von Poly- $\alpha$ -oxy-acrylsäure (Molekulargewicht ca. 50000). Im Unterschied zur normalen Polyacrylsäure, die biologisch praktisch nicht abbaubar ist, lässt sich Poly- $\alpha$ -oxy-acrylsäure nach besonderer Adaptation des Belebtschlammes rasch und vollständig eliminieren (Kurve 2). Besonders interessant ist, dass in diesem Fall der Belebtschlamm nach einmal erfolgter Adaptation seine eliminierende Wirkung beibehalten hat, auch wenn erst nach einem Unterbruch von 14 Tagen die gleiche Prüfsubstanz wieder zugesetzt wurde (Kurve 3).

#### 4. Auswertung des Prüfergebnisses

##### 4.1 Eliminationskurve

Diese ist die Grundlage jeder Beurteilung. Ihr wird als wichtiger Zahlenwert die prozentuale *Elimination nach 14 Tagen* entnommen. Sodann gibt die unmittelbar nach Beginn des Versuches bestimmte Eliminationsrate einen Richtwert über das Ausmass der *Adsorption* der Prüfsubstanz an die Biomasse. (Fällungsvorgänge oder Substanzverluste durch «Ausblasen» können unter Umständen Adsorption vortäuschen, sodass ein Kontrollversuch mit rein mineralischer Nährlösung bzw. mit reinem Wasser anstelle des Belebtschlammes notwendig werden kann).

Je nach dem besonderen Zweck der Prüfung kann ferner die Elimination nach 24 Stunden – ein Kriterium für die Anfangsgeschwindigkeit – und die Adaptationszeit bis zum Beginn des eigentlichen Abbaus von Bedeutung sein.

##### 4.2 Klassenzuteilung

Auf Grund des Eliminationsgrades nach bestimmter Behandlungsdauer lässt sich eine *Grobklassierung* der wasserlöslichen organisch-chemischen Stoffe vornehmen. Der folgende Vorschlag basiert auf den Erfahrungen der letzten Jahre mit der EMPA-Testmethode und bezieht sich in erster Linie auf die Gruppe jener Stoffe, die nach der Art ihrer Verwendung in Industrie, Gewerbe und Haushalten ins Wasser bzw. in Abwässer gelangen.

Die Klasse «leicht eliminierbar» scheint auf den ersten Blick mit einem Toleranzbereich von 20% nicht abgebauter Substanz als eher zu weit gefasst. Dabei ist aber an die international und auch im Rahmen der OECD recht uneinheitliche Prüfmethodik zu denken. Wenn, wie das in der OECD angestrebt wird, mehrere Methoden durch die Länder gegenseitig anerkannt werden sollen, müssen sie zum mindesten in der Zu-

<i>DOC-Elimination</i> (EMPA-Test- methode, 14 Tage)	<i>Klasse</i>	<i>Beispiele</i>
0–40 %	<i>schwer</i> eliminierbar	Äthylendiamin-tetraessig- säure Äthylen-propylenoxid-addukt Pentachlorphenol, Na-Salz Tetrapropylen-benzolsulfonat
(40–50 %)	Unsicherheits- Bereich	
50–70 %	<i>mittelmässig</i> eliminierbar	Verschiedene Alkylbenzol- sulfonate Polyvinylalkohol MG $\approx$ 50000 (nach besonderer Adaptation z. T. leicht eliminierbar)
(70–80 %)	Unsicherheits- Bereich	
80–100 %	<i>leicht</i> eliminierbar	Äthylenglykol Anilin Laurylsulfat Phenol

teilung der chemischen Stoffe zur Klasse «leicht eliminierbar» grundsätzlich übereinstimmen. Dasselbe gilt für die Anwendung einer und derselben Methode durch verschiedene Laboratorien mit den damit verbundenen unvermeidlichen Abweichungen (z. B. in der Provenienz des Belebtschlammes). Bei der vorgeschlagenen Klassenbreite scheint diese Übereinstimmung in der Regel möglich zu sein, obwohl auch dann immer etwa mit «Ausreissern» gerechnet werden muss (Beispiel in Abb. 2, wo von vier unabhängig voneinander ermittelten Prüfergebnissen nach 14 Tagen drei über 80 % lagen, eines jedoch niedriger ausfiel).

Angesichts solcher Fehlermöglichkeiten erscheint es zweckmässig, zwischen je zwei aneinander grenzenden Klassen Unsicherheitsbereiche einzuführen. Substanzen, deren Eliminationsraten in solche Unsicherheitsbereiche fallen, sind einer oder mehreren wiederholten Prüfungen unter Beizug von Belebtschlämmen verschiedener Provenienz zu unterziehen. Wird auch dadurch die Klassenzuteilung nicht zweifelsfrei, soll die Beurteilung «mittelmässig bis schwer eliminierbar» bzw. «leicht bis mittelmässig eliminierbar» lauten. Stoffe der Klasse «leicht eliminierbar» dürften im Normalfall keine besonderen ökologischen Probleme stellen. Dennoch können auch hier ergänzende analytische oder toxikologische Untersuchungen notwendig werden, sofern ökologisch begründete Bedenken wegen nicht eliminierter Restsubstanz oder refraktären Beimengungen bestehen.

In der Klasse «mittelmässig eliminierbar» findet man verhältnismässig wenige Vertreter chemisch einheitlicher Stoffe. Das hängt damit zusammen, dass die meisten organischen Verbindungen entweder dem mi-

krobiellen Angriff zugänglich sind und dann meist zu  $\text{CO}_2$ , Wasser und einfachen Verbindungen der Heteroelemente zerlegt werden, oder aber durch ihre chemische Struktur bedingt nicht oder nur sehr schwer angreifbar sind. In der Mittelklasse gibt es unter anderem gemischt aliphatisch-aromatische Verbindungen verschiedenartiger Konstitution [6]. Ausserdem müssen viele chemisch-technische Produkte, die neben einem leicht eliminierbaren Hauptbestandteil noch Beimengungen der verschiedensten Art enthalten können, ebenfalls in die Klasse «mittelmässig eliminierbar» eingestuft werden. In der praktischen Prüfung wird man nicht darum herumkommen, auch solche physikalische Gemische, die manchmal schwer auftrennbar sind, zu klassieren und zu beurteilen.

Die Klasse mit dem Eliminationsbereich 0–40 % schliesslich umfasst Stoffgruppen, die trotz ihrer einheitlichen Klassierung als «schwer eliminierbar» ein sehr differenziertes ökologisches Verhalten zeigen können und von praktisch harmlosen Kohlenstoff-Verbindungen bis hin zu hochgiftigen Substanzen reichen. Den Kriterien Toxizität und Bio-Akkumulation kommt in diesem Bereich naturgemäss eine besondere Bedeutung zu.

Die Klassierung chemischer Stoffe auf Grund ihrer biologischen Eliminierbarkeit ist ein wichtiger Arbeitsschritt, um das Versuchsergebnis in einfacher und praxisnaher Art zur Darstellung zu bringen. Damit ist aber erst ein Prüfungsbefund und noch kein eigentliches Werturteil über ihre Umweltverträglichkeit ausgedrückt. Um die Frage des ökologischen Risikos zu beantworten, sind unter anderem der Einsatzbereich eines chemischen Stoffes, die Art und Weise seiner Anwendung, des Grades seiner Ausnützung während des Anwendungsprozesses (z. B. das Aufziehvermögen bei Farbstoffen), sowie die technischen Möglichkeiten einer schadlosen Beseitigung von Rückständen mit in Betracht zu ziehen.

#### Zusammenfassung

Um die Umweltverträglichkeit organisch-chemischer Verbindungen beurteilen zu können, ist die Kenntnis des biologischen Eliminationsverhaltens eine fundamentale Voraussetzung. Unter den verschiedenen verfügbaren Untersuchungsmethoden ermöglicht insbesondere der *Standtest mit Belebtschlamm* eine praxisgerechte Prüfung. Die Bedeutung des Tests für die Bestrebungen zur Reinhaltung der Gewässer und den Schutz der Umwelt im weiteren Sinn wird dargelegt. Es wird vorgeschlagen, die wasserlöslichen organischen Verbindungen auf Grund des Prüfergebnisses den drei Klassen «leicht», «mittelmässig» und «schwer eliminierbar» zuzuordnen.

#### Literatur

- 1 Eidg. Departement des Innern: Verordnung über die Beurteilung der Abbaubarkeit von ganzflächenaktiven Waschmittelbestandteilen, vom 15. 6. 77.

- 2 *Wuhrmann, K. und Mechsner, K.*: Testing the biodegradability of organic compounds. EAWAG News 3, September 1974 (EAWAG, CH-8600 Dübendorf).
- 3 Testmethode der EMPA vom 1.12.78. EMPA, Unterstrasse 11, CH-9000 St.Gallen.
- 4 *Zahn, R. und Wellens, H.*: Ein einfaches Verfahren zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Produkten und Abwasserinhaltsstoffen. Chemiker-Zeitung 98 (1974) 228.
- 5 *Schefer, W.*: Gewässerschutz durch kritische Produktewahl. Melliand Textilberichte 60 (1979) 434.
- 6 *Bock, K.J. und Schöberl, P.*: Biologischer Abbau von Tensiden. Hüls-Publikationen, Nr.5142 (Hüls AG, D-4370 Marl 1).
- 7 *Schefer, W.*: Prüfung von Abwasserinhaltsstoffen auf Giftwirkung für die biologische Klärstufe. Textilveredlung 12 (1977) 247.

## UNESCO

### International Organization for Chemical Sciences in Development: A Proposal for an International Centre for Chemistry

During the 20th session of Unesco's General Conference, held in Paris in November-Dezember 1978, a proposal concerning an international centre for chemical research and education was debated. It was decided that the Secretariat would undertake a feasibility study on such a centre bearing in mind that there could be no long-term commitment of Unesco's limited funds.

Preparations for this feasibility study included a report by the Chemical Society, London, which in the main involved contact with sister chemical societies, and a more general survey by the Unesco secretariat as well as proposals submitted by institutions, universities and non-governmental organizations including COSTED, the ICSU Committee on Science and Technology in Developing Countries. A worked out report is the result of these activities as well as of a working party meeting held in Tenerife last September under the chairmanship of Professor Gonzales y Gonzalez. It proposes the establishment of an international organisation for the chemical sciences which would concentrate on developing activities of an applied nature in countries of the third world. The modus operandi of such an organization would complement what already exists and has been enthusiastically supported by representatives of the regional professional groupings in Latin America, Arab States, Asia and Africa, as a promising development for expanding chemical activities in their region.

One of the key requirements of any such organization is its ability to command funding from as wide a group of contributors or sponsors as possible. Again, the chemists consulted from both industrialised and developing countries felt that the present proposal was the most likely to attract non-governmental funding because of its minimal overhead costs and its commitment to socio-economic development. In the framework of its draft programme and budget for 1981-1983, Unesco will provide seed funding for the first three years of operation.

Abdul-Razzak Kaddoura, UNESCO, Assistant Director-General for Science, Paris.

### Summary of Working Documents from the above mentioned Report

#### I. The Chemical Sciences Programme of Unesco

Unesco is an inter-governmental organization of some 146 nations. Its staff, or secretariat, is drawn from around the world and is representative of the various disciplines entrusted to Unesco.

Unesco has a long record of activities in scientific research and education and particularly, in collaboration with UNDP, has a deep involvement in institution building in developing countries extending back over 25 years. Most of these programmes have had a chemistry component and it is in part from this that Unesco's present programmes in the Chemical Sciences have developed.

In the present Unesco six-year programme cycle 1977-1982, activities are being focussed increasingly on endogenous development. The Chemical Sciences are no exception and projects dealing with Chemical Education, Research and Training and University/Industry interactions are its principal components. Programmes are at the national, regional and international levels and whenever possible, they reinforce each other.

In the *University Chemical Education* programme, the focus is on the laboratory. This programme is regional and, in the main, directed towards the needs of developing countries. It tries to emphasize local conditions. The programme includes a fairly comprehensive range of long-term postgraduate courses of approximately one year's duration at various universities throughout the world. Other activities in this programme relate to curriculum development through regional laboratory workshops which bring together university chemistry teachers from a particular region.

In the *Chemical Research and Training* programme, Unesco has been active in natural products chemistry and environmental chemistry. Natural products was first suggested by Unesco as a basis for regional co-operation in the basic sciences some twelve years ago. Subsequently, a representative expert group of scientists meeting in Tokyo adopted the proposal and further agreed that co-operation should be via a network of co-operating institutions monitored by a secretariat, in the first instance situated at Chulalongkorn University, Bangkok.

The network approach favoured by Unesco is founded on the principle of self-help augmented through mutual co-operation. It concentrates on existing facilities and resources and provides an organizational structure which allows each institution to contribute as best they can or wish and to seek assistance directly from their colleagues in other countries.

*Unesco's programme to promote University/Industry Interactions in Chemistry* became operational as a result of an international symposium in Toronto, Canada in December 1978 attended by chemists from sixty-two countries. As a first step Unesco is convening working parties in each of the six regions to prepare guidelines for future action which reflect national needs and outline operational models for university/industry co-operation. The programme will endeavour to support the formation of national committees to promote and monitor these interactions. As a corollary to the regional network approach, Unesco has assisted in the formation of *regional professional chemical societies*. A recent example was the formation of the Federation of Asian Chemical Societies, which held its inaugural meeting in Bangkok, Thailand, in August 1979.

Unesco has close working relations with the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). In general, this is maintained through Unesco's association with the International Council of Scientific Unions (ICSU) which receives a substantial subvention from Unesco. Additionally, contacts are maintained with various commissions of IUPAC through which some programmes are implemented jointly and others carried out by IUPAC under contract. Unesco also assists in participation in symposia organized by IUPAC, by providing small travel grants to individual chemists from developing countries.

## II. Collaboration in Chemical Research

By The Chemical Society, London.

This paper represents a preliminary report on a project undertaken by the Chemical Society for Unesco. The report describes existing centres and schemes of collaboration in branches of science and in chemistry in particular.

Enquiries in relation to two specific areas of chemical research—natural products and mineral resources—were conducted. These areas were chosen chiefly because of their relevance to the developing nations. The survey of existing centres and networks showed considerable activity in the field of natural products. Little evidence of organized collaboration, at international or regional levels, on the chemistry of mineral resources was found. The survey also identified the various ways in which research can be stimulated; the single international centre of high academic reputation, extending the frontiers of science; the regional network which draws from, and contributes to, the constituent national institutions; the one-to-one exchange of research results between individuals.

The Chemical Society see no advantage in the establishment of an international centre for research in the chemistry of natural products. They would recommend support of the existing initiatives to form regional networks and of the development of such networks in regions where they do not already exist.

The activities of all networks should be aimed towards the development of contacts between individuals, to reduce isolation, and the encouragement of research towards goals of eventual benefit to the countries of the region. In spite of the lack of enthusiasm for an international centre, they did detect a desire for a central register/information source and a means of acquiring sample materials.

The chemistry of mineral resources is not, at the moment, as active a field as natural products. Again, the Chemical Society see no advantage in an international centre, for political as well as economic reasons. It may be that work of which they are not aware is being done by geological scientists and those of other disciplines, in which case efforts should be made to involve chemists and convince them of the opportunities for research in this area.

In some areas of the world regional networks may be appropriate, but the need is more for motivation and support of chemists at the national level.

The Chemical Society have every reason to believe that their conclusions would be valid for other areas of chemistry but the extent of existing networks and collaboration should be investigated. Their enquiries of UK universities and polytechnics revealed a considerable number of individual collaborations and exchanges with overseas institutions. It could be worthwhile to extend the enquiry to institutions in other countries, possibly through the national chemical societies.

## III. International Institute of Chemical Sciences: A Feasibility Study

By International Council of Scientific Unions (ICSU) Committee on Science and Technology in Developing Countries (COSTED).

The first part of this feasibility study contains a comparative assessment of international institutes as a mode of co-operation vis-à-vis other modes of international co-operation. The assessment shows that international institutes can play an effective role in solving specific problems and in raising the regional standard of science, if properly conceived and administered. The assessment also shows that a variety of models are possible for an institute.

A model for an International Institute of Chemical Sciences is then proposed. The proposed Institute is split into three separate wings with an overall and common budgetary control.

It is proposed that the objectives of the *research wing* can be pursued through the following sequences of operations:

- (i) Preparation of a list of possible research areas;
- (ii) Identification of several «centres of excellence» throughout the developing world where *either* research programmes in one or more areas of the list are already in progress *or* where the necessary infrastructure exists for initiating such a programme;
- (iii) Use of the "centres of excellence" to train selected chemists from developing countries where these research areas do not exist;
- (iv) Use of the centres to organize intensive courses, workshops, symposia and conferences;
- (v) The use of established institutions in the developed world as training centres in frontier areas where single centres do not exist in the developing world;
- (vi) A biannual review of the research areas and the "centres of excellence" so that additions and deletions can be made as the situation warrants.

The *education wing* should engaged in the following types of projects:

- (i) Laboratory experiments;
- (ii) Demonstration experiments;
- (iii) Presentation of descriptive material;
- (iv) Design and fabrication of low-cost equipment;
- (v) Preparation of teaching aids;
- (vi) The organization of courses to train technical personnel in less-developed countries to maintain and repair instruments and ensure that expensive instruments do not lay idle.

To catalyse activity in applied chemistry, the Institute should, through its *technology wing*, identify problems in industrial chemistry and float them as research schemes inviting research proposals. Suitable rewards can be announced for solving the problems. Rewards and recognition should also be given for Ph.D theses with an applied bias. This will help to some extent in orienting the graduate work at universities towards the applied side. Amongst the areas of chemical technology of importance to third world countries to which attention can be directed are pharmaceuticals, rubber, industrial chemicals, textiles, fats and oils, tea and coffee and essential oils.

## IV. The Development, Operation and Potential of the Regional Network for the Chemistry of Natural Products in South-East Asia

By Phichai Tovivich \*

The Unesco-backed regional network for the chemistry of natural products in South-East Asia has been successful in promoting international co-operation in chemistry at a regional level over the past couple of years or so. It is a relatively small-scale operation, firstly because only ten countries are involved (Indonesia, Malaysia, the Philippines, Singapore, Thailand, Australia, Hong Kong, Japan, Korea and New Zealand) and secondly, because the operation is restricted to the chemistry of natural products. The Regional Coordinating Board of the Network is made up of individuals who also are the national points of contact. An ex-officio representative from the Unesco Regional Office for Science and Technology in South-East Asia also attends Regional Coordinating Board meetings. Policy decisions and approval of the Network's programme and budget are handled by the Coordinating Board, which normally meets once a year. These Board meetings are usually arranged to coincide with some chemistry-related conference in the region, or may be planned so that the Board members themselves assist in a local or regional academic event. Between Board meetings, an Executive Secretary manages the general affairs of the Network.

\* Phichai Tovivich, Professor, Secretary, Southeast Asian Regional Network for the Chemistry of Natural Products, Department of Chemistry, Chulalongkorn University, Bangkok 5, Thailand

Four main areas are involved in promoting regional activities: exchange of scientists, training of junior staff, and conferences at both national and regional levels. In order to develop these areas of co-operation, various Network schemes have been put into operation:

- (a) regional seminars/workshops/training courses;
- (b) board meetings;
- (c) strengthening of national activities;
- (d) exchange and fellowship programmes;
- (e) collaborative research;
- (f) invited visitors;
- (g) dissemination of information through the Regional Newsletter.

#### V. *A Proposal for the establishment of an International Centre for Chemical Education*

By The University of Ljubljana, Yugoslavia.

This present proposal recommends the establishment of an *International Centre for Chemical Education* which would act as a catalyst in the formation of a Global Network of collaborating institutions in chemical education. The proposal also offers the University of Ljubljana as a site for the centre.

Inherent in these recommendations is the belief that there should be a number of centres dealing with the various areas of the chemical sciences. These centres should be made truly international by involving as wide a spectrum of chemists from the many countries of the world in its activities. This can be achieved through a network of collaborating institutions which would allow direct involvement of chemists from developing countries and utilize the already existing resources. Operating costs would thus be reduced to manageable levels.

The major objective of the centre will be to develop international cooperation in chemistry and among chemists so that the chemical sciences can be fully utilized for the betterment of human welfare. This objective can be achieved through the development of programmes for the education and training of chemists.

The centre will concentrate on the transfer of the results of modern chemical research to educational programmes in universities, high schools and programmes of continuing education. It will offer facilities to institutions interested in developing co-operative programmes in chemical education and promote the establishment of a global network of collaborating institutions in chemical education. It will also provide assistance to chemists and chemical institutions in the developing world and provide the educational component for other international centres dealing with the chemical sciences.

The centre will help in establishing links among present and potential new partners in Unesco programmes such as those concerned with universities, research institutions, education and developmental capacities in industry. It will support processes for the development of a polycentric network of existing capacities to help in the realization of Unesco programmes in the chemical sciences.

It will organize workshops, training courses, seminars in selected topics related to chemical education, exchange programmes for young staff from developing countries and a visiting chemist scheme. It will develop joint research programmes through a series of international schools on selected topics. It will also develop an infrastructure for an international information exchange system and develop study programmes on permanent education, in-service training and re-training programmes for chemists and programmes concerned with the acquisition of chemical knowledge and skills acquired through work experience. Finally, it will co-operate in the development of out-of-school activities, especially in the "science for the young" movement.

#### VI. *Potential Objectives for an International Centre of Chemistry*

By Pierre Crabbé \*

In our rapidly developing societies, there seems to be an increasing need for an International Centre of Chemistry (ICC) for the benefit of all countries. The Centre could define how to improve the positive image of chemistry in our society. There also seems to be a need to establish an efficient communication network among the chemists all around the world. An important objective of the Centre would thus be to stimulate communication between scientists of less-developed countries (LDC) and more developed countries (DC). The Centre could coordinate the organization of some periodical meetings at the regional and international levels. The Centre could also act as a catalyst to stimulate contacts between teaching institutions, research organizations and governmental offices, particularly in LDC.

The Centre could devote part of its activities to short courses in specific fields. Additionally, the Centre could help in the selection of a number of well-known scientists who would deliver a series of lectures and/or short courses in LDC. Perhaps, one could try to set up "travelling seminars". This means that some senior scientists of international level would spend around six weeks travelling from one laboratory to another, in a specific region. The minimum stay at each place should be around one week. The Centre could devote part of its efforts to assist in the selection, training and briefing of some scientists chosen by international organizations to be sent on mission to LDC, as experts, advisers and consultants.

The Centre would be an obvious point for the coordination of specific requests, suggestions, proposals and the place where to try new ideas and teaching experiences. One could also assist scientists in LDC by helping them to define precise goals for their research activities. One could assist them in making an appropriate use of the natural and technical resources, techniques, and other facilities for potential industrial applications of benefit to their countries.

The Centre could try to promote a system of international post-doctoral fellowships, mainly for research laboratories in LDC. The Centre could also try to assist scientists from LDC who have studied abroad to re-integrate in their country on their return. The "re-entry problem" is often delicate and complicated. In order to prevent or reduce the "brain-drain", the Centre could establish some contacts with the institutions where the scientists will return. When back home, these scientists could then ask the Centre to help them in solving some specific technical problems.

\* Pierre Crabbé, Professor, Department of Chemistry, 123 Chemistry Building, University of Missouri, Columbia, Missouri 65211, United States

There is an urgent need to make available to LDC, technical experts who are able to repair and put in order the numerous instruments presently abandoned in many laboratories.

Laboratories from both LDC and DC could work together towards common goals, which would be a stimulating international endeavour, useful to society. In addition to common programmes involving networks of laboratories in the DC and the LDC, one could envisage "triangular programmes" in teaching and/or research.

Another potential area of interest would be the establishment of links between Unesco, WHO and other international organizations.

## Historisches/Essay

### Nobelpreisträger der Schweiz \*

#### Nobelpreise für in der Schweiz ansässige Organisationen

A. Déés de Sterio \*\*

#### «Bureau International Permanent de la Paix» Ständiges Internationales Friedensbüro in Bern

Im Jahre 1910 erhielt die erste von sieben in der Schweiz beheimateten humanitären und Friedens-Organisationen Nobels hohe Auszeichnung zugesprochen. Die in der Weltöffentlichkeit lapidar als «Berner Friedensbüro» apostrophierte, international wirkende Gesellschaft, von dem dänischen Pazifisten *M. Bajer* auf dem 3. Friedenskongress 1891 in Rom angeregt, nahm erst nach ihrer Verfassung vom 23. August 1892 unter ihrem ersten Generalsekretär *Elie Ducommun* die Arbeit auf. Das «Ständige Internationale Friedensbüro» setzt sich aus Mitgliedern von Institutionen, Verbänden und Einzelpersonen zusammen, die seiner Zielsetzung zustimmen.

Wenn die «Internationale Friedensunion» – sozusagen die 'Muttersgesellschaft' – als eine Art von Legislative, die die Entscheidungen traf, anzusehen ist, so war das Berner Büro das exekutive Organ der Friedensbewegung, dem, zum Beispiel, die Vorbereitung von Tagesordnung und Organisation der Konferenzen oblag. Ein permanenter Arbeitsausschuss hatte die Komitees der internationalen Zusammenkünfte zu beraten und deren Beschlüsse durchzuführen. Dazu gehörten die Verbreitung des Friedensgedankens, Hilfeleistung bei Gründung von Nationalverbänden in möglichst vielen Ländern, Aufrechterhaltung und Pflege der Verbindungen unter den Länderverbänden, Organisation von Vortragsreisen, Gewinnung von Persönlichkeiten für die Welt-Friedensidee, kurz: das Ständige Internationale Friedensbüro in Bern war das organisatorische Herz der Bewegung und obendrein – modern ausgedrückt, doch schon praktiziert – ein Public Relations-Zentrum im Dienste der Friedensidee. An der Spitze eine 35köpfige Kommission, gewählt aus verschiedenen Länderverbänden. Drei der Mitglieder mussten in Bern ansässig sein; sie bildeten eine Art internen Vorstand, dem ein ehrenamtlicher Generalsekretär als aktiver Exekutor vorstand und der für die gesamte Tätigkeit verantwortlich war. Im Zuge von Gründung und Niederlassung des Völkerbundes, des Internationalen Arbeitsamtes sowie, bereits zuvor, des Internationalen Roten Kreuzes in Genf wurde das Berner Friedensbüro 1919 ebenfalls dort domiziliert.

Wenig bekannt ist, dass zur Zeit der Preisverleihung das Büro nur von vier Staaten eine, wenn auch beträchtliche, finanzielle Unterstützung erhielt, nämlich von der Schweiz, von Dänemark, Schweden und Norwegen. Nationale Unionsverbände und Privatpersonen gaben Zuschüsse; später verhalfen Spendenaktionen, auch von einem sogenannten Hilfsbüro in den USA unterstützt, zu weiteren Geldmitteln.

«Correspondence bimensuelle», eine Zweimonats-Zeitschrift des

\* Mit diesem Beitrag über «Nobelpreise für in der Schweiz ansässige Organisationen» schliessen wir die noch von unserem verstorbenen Redaktor Dr. Max Lüthi geplante und begonnene Serie ab (siehe *CHIMIA* 33 [1979] 65). Trotzdem die letzten Beiträge das Gebiet der Naturwissenschaften ganz verliessen, so diente es doch zur schönen Abrundung wieder einmal zu zeigen wie sehr die Schweiz bei den Auszeichnungen durch die Nobel-Stiftung eine Rolle gespielt hat. Für die gediegene Arbeit sei hier dem Autor A. Déés de Sterio noch einmal gedankt.

\*\* Alexander Déés de Sterio, Konrad-Glatt-Strasse 17, D-6230 Frankfurt am Main/Höchst.

Berner Büros, berichtete über die Arbeit und alle wichtigen Ergebnisse der Friedensbewegung in der Welt, «*Annaire du mouvement pacifiste*» (Jahrbuch der Friedensbewegung) informierte über die pazifistischen Institute und das internationale Geschehen. Das Friedensbüro entwickelte eine reiche bibliographische Tätigkeit; die von ihm herausgegebenen Bücher machen heute eine stattliche Bibliothek aus.

#### Das Rote Kreuz

Dieser keineswegs offizielle Name als Symbol der grössten humanitären Hilfsorganisation der Welt verdient in seiner Schlichtheit, so wie er bei allen Völkern der Erde bekannt und gebräuchlich ist, vor der amtlichen Bezeichnung angeführt zu werden. Die Kurzfassung des offiziellen Namens in allen Sprachen ist kein Zeichen für saloppe Bequemlichkeit, vielmehr eine Ehre für das «Comité International de la Croix-Rouge et la Ligue des Sociétés de la Croix-Rouge», zu deutsch: Internationales Komitee und Liga der Nationalen Rot-Kreuz-Verbände (IRK). Die Geburtsstunde schlug 1863 mit dem unter dem Eindruck der grausigen Schlacht von Solferino entstandenen Buch von *Henri Dunant*. Was diese Organisation seit ihrem Bestehen bis zur erstmaligen Verleihung des Friedens-Nobelpreises für die Opfer bewaffneter Auseinandersetzungen und Naturkatastrophen getan hat, füllt Bibliotheken.



Unterzeichnung der 1. Genfer Konvention am 22. 4. 1864

#### Der erste Friedens-Nobelpreis

Nach dem Ausbruch des 1. Weltkrieges 1914 beschloss das Nobel-Komitee des norwegischen Parlaments, für die Dauer der Kämpfe den Preis nicht zu vergeben. Es war die einzig richtige Entscheidung. Die anfallenden Summen (1915 und 1916) wurden dem Stiftungskapital zugewiesen. Der Grund, warum man von diesem Beschluss dann 1917, mitten im Kriege, doch abrückte, lag in der segensreichen, mit Millionenaufwand verbundenen Arbeit des Internationalen Roten Kreuzes. Die Genfer Zentrale hatte mit der Gründung der «Internationalen Organisation für Hilfe und Nachforschung zu Gunsten der Kriegsgefangenen» sehr schnell auf die Kriegsauswirkungen reagiert; Millionen von Gefangenen konnte mit materieller Hilfe, ärztlicher Betreuung und energischen Interventionen bei den kriegführenden Ländern das Leben erhalten werden. Der Beschluss der Osloer Komitees, den Friedens-Nobelpreis für 1917 der Genfer Weltorganisation zuzuerkennen, war gleichzeitig auch eine willkommene finan-

zielle Hilfe. In Anwesenheit des norwegischen Königs und mancher Persönlichkeit der Anti-Kriegs-Bewegung hielt der amtierende Sekretär des Komitees *M. Moe* einen Vortrag über Ursprung, Entwicklung und Arbeit der erwähnten Gefangenenhilfsorganisation. Diese Sektion blieb auch nach dem Kriege bestehen und dehnte ihre Tätigkeit auf das zivile Flüchtlingswesen aus; beide Einsatzgebiete luden der Genfer Organisation in und nach dem 2. Weltkrieg eine riesige Aufgabenbewältigung auf die Schultern.

#### *Der zweite Friedens-Nobelpreis*

Unabhängig davon, dass der Friedenspreis zwischen 1917 und 1944 aus Mangel an geeigneten Kandidaten mehrmals nicht vergeben wurde (1918, 1923, 1924, 1928, 1932), war sich das norwegische Gremium aus denselben Überlegungen wie 1914 darüber einig, während der Kriegsdauer ab 1939 keine Verleihung vorzunehmen. Erst 1945 wurde der Preis von 1944 ausgesetzt und erneut dem Internationalen Komitee vom Roten Kreuz mit ähnlicher Begründung wie 1917 zuerkannt. Anlässlich der Entgegennahme durch den IRK-Präsidenten *Max Huber* sprach im Namen des Nobel-Komitees *Gunnar Jahn* über die Gründe der Entscheidung. Er nahm Bezug auf 1917 und skizzierte das seitdem enorm gewachsene Arbeitsfeld der Organisation, darunter den Gefangenen austausch und die in Friedenszeiten geleistete Hilfe. Er verschwieg nicht die kategorische Ablehnung des Dritten Reiches, deutsche Konzentrationslager zu besuchen (abgesehen von einer einmaligen Theatervorstellung der SS in Theresienstadt), das jede Hilfe ausschloss. Das stille Mitwirken an «Einkäufen» von jüdischen Verfolgten gegen Sachwerte bot nur eine kleine Möglichkeit, Menschen zu helfen. Jahn bedauerte sehr, dass die Genfer Konvention über die Kriegsgefangenen von der Sowjetunion und Japan nicht anerkannt worden sei; von dieser Tatsache dürfte kaum die breite Öffentlichkeit wissen.

Den den Gepflogenheiten entsprechenden Nobel-Vortrag hielt Dr. *Edouard Chapuis* (Mitglied des IRK-Komitees) über «Die Tätigkeit des Internationalen Komitees vom Roten Kreuz während des Krieges 1939-45». Wenn er einleitend sehr sinnig an das Werk der norwegischen Schriftstellerin *Sigrid Undset* (Literatur-Nobelpreis 1928) «Die Krone» anknüpfte, in dem von 'wilden Wegen' gesprochen wird, die Helden gehen müssen, blieb die Rede doch ein sachlicher Bericht über die geleistete Arbeit. Davon zeugen die Untertitel: Die Zeit vor dem Kriege / Die Zivilinternierten / Zentralbüro für Kriegsgefangene / Delegationen / Hilfe dem Kollektiv, individuell und geistig / Sanitätsdienst / Europäische Hilfe / Hilfe für die Juden / Die Deportierten.

#### *Der dritte Friedens-Nobelpreis*

Wenngleich dieser Preis je zur Hälfte an das «Internationale Komitee» und an die «Liga der Nationalen Verbände», beide in Genf, ging, wurde damit grundsätzlich das Rote Kreuz als humanitäre Einrichtung bedacht und geehrt; denn – 1963 feierte das Rote Kreuz 100jähriges Bestehen. Kein würdigerer Anlass konnte für diese dritte Auszeichnung einer Institution gefunden werden, die so viel Segen stiftete, so viel Schmerz linderte, so viele Tränen trocknen half.

Den Höhepunkt der denkwürdigen Verleihung am 10. Dezember 1963 war die Gegenwart des norwegischen Königs von *Carl Joachim Hambro*, Mitglied des Nobel-Komitees, gehaltene Ansprache. Sie war eine einzige Laudatio auf Henri Dunant und seine Schöpfung, das Rote Kreuz. Hambro bezeichnete das Werk, seine Gründung, sein Bestehen und seinen Erfolg als «eines der grössten Wunder in der Geschichte der Menschheit». Noch einmal liess er in aller Ausführlichkeit anhand von Dunants Buch die grässlichen Bilder von Solferino am 24. Juni 1859 an den illustren Gästen vorbeiziehen. 300000 Soldaten kämpften gegeneinander, auf der einen Seite die Österreicher, auf der anderen die mit den Piemontesern (auch «Sardinier» genannt) vereinigten Franzosen; mehr als 40000 tote, sterbende oder verwundete Soldaten trug man in dem Dorf Castiglione zusammen.

«Es gab keine organisierte sanitäre Hilfe, kein Material für die Verwundetenpflege und kein Wasser. Es herrschte erstickende Hitze. Ein schweizerischer Kaufmann aus Genf, Henri Dunant (später von Dickens 'Der Mann in Weiss' genannt), half Tag und Nacht und trieb Männer und Frauen der Nachbarschaft zur Hilfeleistung an, die, Dunants Wort 'Tutti fratelli' (Wir sind alle Brüder) entsprechend, auch feindlichen Soldaten zuteil wurde. Dunant wollte sich mit Kaiser Napoleon III. treffen, aber er unterliess es und folgte der Stimme seines Gewissens. Unter dem Eindruck des Gemetzels schrieb er dann das Buch 'Un souvenir de Solferino' und erzeugte damit einen Schock in Europa, so dass er nun ans Werk gehen und die Gründung des Roten Kreuzes in Genf innerhalb eines Jahres bewerkstelligen konnte.» Hambro schilderte dann die Zusammenkünfte der Nationalen Komitees, die Tätigkeit und Leistung des IRK in der neueren Zeit.

Im Namen des Internationalen Genfer Komitees antwortete *Léopold Boissier*, für die Liga der Verbände *M. John MacAulay*. Diese Organisation hat den Rechtsstatus einer Korporation und wird in ihrer Konstitution als Verband von unbegrenzter Dauer bezeichnet. Sie zählt weit über 170 Millionen Mitglieder aller Nationalitäten, Rassen und Ideologien, die unter dem Zeichen des Roten Kreuzes, des Roten Halbmondes, des Roten Löwen und der Sonnenverbände sich zu Dunants Genfer Prinzipien bekennen und in seinem Sinne der leidenden Menschheit dienen.

#### **Das «Nansen-Büro»**

Unter diesem volkstümlichen Namen zirkulierten nach dem 1. und 2. Weltkrieg unter Millionen Flüchtlingen von Hand zu Hand gereichte, oft zerknüllte Zettel als Hoffnung und letzte Rettungsinstant dieser Heimatlosen. Das «Nansen-Amt für Flüchtlingsfragen» wurde 1921 von Professor *Fridtjof Nansen* als Hilfsorganisation für Flüchtlinge in Genf gegründet. Vorwegnehmend: Abertausende haben von dieser segenspendenden Organisation den begehrten «Nansen-Pass» erhalten, der ihnen die Identität wiedergab und erlaubte, ohne Schwierigkeiten überall in der Welt eine neue Niederlassung zu erlangen.

Wenn man das unter der Ägide des Genfer Völkerbundes stehende Nansen-Amt in seinem Wirken nachzeichnen will, muss man zuerst den Namensgeber vorstellen. Fridtjof Nansen, am 10. Oktober 1861 auf Gut Store Frøen bei Kristiania (heute Oslo) geboren, wird stets nur als «Polarforscher» apostrophiert und ging als solcher in die Lexika ein. Seine damals sensationellen Expeditionen waren die Folge wissenschaftlicher Tätigkeit als Ozeanograph. Zunächst naturwissenschaftlicher Konservator am Museum in Bergen, wurde er 1897 Professor für Meeresforschung an der Universität Kristiania. 1888 überquerte er als erster das grönländische Binneneis vom Umivikfjord bis nach Godthaab. Am 22. Juli 1893 begann er mit dem nach seinen Plänen gebauten Schiff «Fram» (Vorwärts) die waghalsige, drei Jahre dauernde Nordpolarerkundung. Der hochgeehrte Wissenschaftler wurde 1901 Leiter eines internationalen Laboratoriums für Meeresforschung und beteiligte sich noch an weiteren polaren Forschungsfahrten. Als Politiker war Nansen Gegner der Union mit Schweden und Befürworter der Selbständigkeit seines Landes, dessen Gesandter er von 1906-1908 in London wurde. Zunehmend widmete er sich der internationalen Friedensbewegung, wurde Präsident der norwegischen Gesellschaft und vom Völkerbund 1920 nach Genf berufen. Als Hochkommissar leitete Nansen die Rückführung der Kriegsgefangenen aus und nach Russland, Hand in Hand mit dem Roten Kreuz. Er nannte sein Amt eine «Hilfsorganisation», sah indessen mit dem Kriegsgefangenen austausch seine Aufgabe nicht als beendet an. Die russische Revolution mit ihren langandauernden Kämpfen zwischen Weiss und Rot hatte eine fürchterliche Hungersnot zur Folge, von der fast 30 Millionen Menschen bedroht waren. Nansen schloss zwei Übereinkommen mit Russland und schickte grosse Getreidelieferungen (1921-22). Für diese Hilfsaktionen erhielt er 1922 den Friedens-Nobelpreis. In der Laudatio zählte der nor-

wegische Sprecher des Komitees vier internationale Tätigkeitsgebiete Nansens und seines Amtes auf: Rascher Austausch aller Kriegsgefangenen und Eingliederung von Flüchtlingen in Aufnahmeländer; Soforthilfe in Hungergebieten; tatkräftige, auch diplomatische Hilfe für die Opfer des türkisch-griechischen Krieges gleich welcher Religion; die Aktionen gegen die Arbeitslosigkeit. Fridtjof Nansen starb am 13. Mai 1930 mit 69 Jahren während der Welt grösster Wirtschaftskrise.

Sein Werk aber lebte, sein Amt arbeitete in seinem Sinne unter dem Nachfolger *Miachel Hansson* weiter. Die politischen Wirren der 30er Jahre forderten eine verstärkte Tätigkeit, der nachzukommen die Organisation sich imstande zeigte. Ihr weltweiter Einsatz fand in der Verleihung des Friedenspreises von 1938 höchste Anerkennung. Die Rede des Präsidenten des Osloer Nobel-Komitees, *F. Stang*, war eigentlich eine zweite Laudatio auf Fridtjof Nansen, dessen «unermüdlichen Bemühungen es zu danken sei, wenn uns heute ein Flüchtlingswerk als Ganzes vor Augen stehe.» Hansson gebühre Dank dafür, dass er nach Nansens Tod das auf dessen Initiative vom Völkerbund geschaffene und erhaltene Werk weitergeführt habe. Auch Hanssons Rede bei der Preisübernahme war das Hohelied auf Nansen, doch auch ein Bild der düsteren Zeit. «Die Vertreibung der Flüchtlinge bezeichnet wohl das dunkelste Kapitel ihrer Geschichte.» Mutig sprach er auch über die Vertreibung der Juden aus Deutschland unter Nennung von *Joseph Goebbels*, der gesagt habe, 180000 Deutsche, meist Juden, seien ausgewiesen worden, aber 700000 müssten noch entfernt werden – eine schreckliche Situation. Wenn die Arbeit des Nansen-Amtes für Flüchtlingsfragen auch schwer, ja kaum zu bewältigen und darum anscheinend ohne Hoffnung sei, schloss Hansson seine Dankesansprache, so dürfe sie doch unter keinen Umständen aufgegeben werden.

### Das Flüchtlingswerk der UNO

In einer Zeit, in der der Strom der Flüchtlinge die ganze Welt in Atem hält, ihr Leiden jeden erschüttert, ihrem Hunger und ihrer Not auch mit Milliardenbeträgen nicht beizukommen ist, gewinnt das Kapitel der Vergabe des Friedens-Nobelpreises an Personen und Institutionen, die tätige Hilfe leisten, an besonderer Bedeutung. *Fridtjof Nansen* hat wohl niemals geahnt, dass ein halbes Jahrhundert nach seinem Tode Millionen von Menschen unter den tragischen Begriff «Flüchtling» fallen werden, aber sicherlich gehofft, dass sein begonnenes Werk in eine weltweite Organisation, von allen Regierungen unterstützt, einmünden würde. Das war am 1. Januar 1951, als von den Vereinten Nationen das «Hochkommissariat für Flüchtlinge» (Office of the United Nations' High Commission for Refugees) in Genf eingesetzt wurde. Vorgängerin war die 1947 installierte und bis 1949 tätige IRO (International Refugee Organization), die als selbständige Organisation aus der UNRRA (United Nation Relief and Rehabilitation Administration) hervorgegangen war. Diesem Welthilfsverband wiederum, 1943 mit der Zielsetzung eingerichtet, den vom Krieg zerstörten Ländern beim Wiederaufbau zu helfen, unterstand das Flüchtlingswesen in jenen Jahren.

Der Einsatz, den das Flüchtlingswerk der UNO nach dem Kriege leistete, war gewaltig und wurde nach nur wenigen Jahren 1955 mit dem (1954 nicht vergebenen) Friedens-Nobelpreis ausgezeichnet. Dr. *G. J. van Heuven-Goedhardt* nahm ihn als Sprecher des Genfer Amtes entgegen. In seiner Dankesrede erläuterte er die Tätigkeit seiner Organisation, nachdem er den Werdegang der Idee, weltweit Menschen in Not zu helfen, geschildert hatte. Er erwähnte *Bertha von Suttner*, Friedenspreisträgerin von 1905, mit ihrem Einfluss auf *Alfred Nobel* und sein Testament, würdigte das Werk Fridtjof Nansens, «eines Mannes, so gross wie Nobel und gleichwohl ein Idealist», und knüpfte die Gedanken dieser Wohltäter der Menschheit zu einem simplen Leitfaden: «Der Mensch braucht ein Plätzchen.»

Unter den Schutz des Genfer Flüchtlingswerkes kommen solche Menschen – gleich welcher Nation, Rasse oder Religion – die

ihre angestammte Heimat verlassen wollen oder müssen; eine Begrenzung des Mandats ist gegeben insofern, als dieser Organisation beispielsweise die sogenannten deutsch-deutschen Flüchtlinge nicht unterstehen, oder, wie im Nahen Osten, eine spezielle Kommission (Works Agency for Palestine Refugees) tätig ist. Dies vorausgeschickt, sind die Zahlen, die Dr. van Heuven-Goedhardt 1955 in seiner Ansprache nannte, von bestürzender Grösse, auch wenn wir angesichts des heutigen Geschehens sie fast als klein empfinden: Das Flüchtlingswerk habe über 2,2 Millionen Heimatlose registriert, 50 Prozent davon innerhalb Europas; von diesen sähen 300000 bisher noch keinerlei Möglichkeit zur Lösung ihrer Existenzfrage, 70000 lebten noch in deutschen, österreichischen, italienischen und griechischen (an die 200) Lagern, 15000 kämen für eine wirtschaftliche Integration wegen ihres Alters oder aus anderen Gründen nicht mehr in Betracht. Der Vortragende wies auch auf die ungelösten aussereuropäischen Probleme hin, im Libanon, in Syrien, Jordanien, Ägypten und im Iran – sie sind heute nur noch grösser geworden.

In den fünf Jahren seines Bestehens hatte das Genfer Amt fast 30 Mio. Dollar ausgegeben. Um diese Summe aufzubringen, musste «an zwei Fronten gekämpft werden»: Die Regierungen waren auf der einen Seite davon zu überzeugen, dass nach Schliessung der IRO noch grosse Probleme zur Bewältigung anstanden, auf der anderen zu überreden, dafür Geld zur Verfügung zu stellen. Das Gelingen und seinen Dank fasste Dr. van Heuven-Goedhardt am Osloer Verleihungstage zusammen: «So far the response of Governments to our appeals for funds has been disappointing. It is therefore that we are deeply grateful for the encouragement given to our Office through the award of the Nobel Price for Peace, encouragement which, we hope, will also affect the Governments themselves.»

### Das Internationale Arbeitsamt

Am 11. Dezember 1969 nahm *David A. Morse* für die ILO, die Internationale Labour Organization, den Friedensnobelpreis entgegen. Die weltweit tätige Organisation, in Genf ansässig, beging in jenem Jahr den 50. Jahrestag ihrer Gründung. 1919 war sie als «Bureau international du Travail» vom Völkerbund geschaffen worden mit der Aufgabe, internationale Übereinkommen auf dem Gebiet des Arbeitsrechtes vorzubereiten und zu unterstützen, statistisches Material der Arbeitsämter aller Länder auszuwerten und aufgrund ihrer Berichte Vorschläge zur Lösung vielfältigster sozialer Fragen zu unterbreiten. Verschiedene Gremien wurden tätig, darunter eine paritätische Schifffahrts-Kommission, die eine internationale Seemannsordnung schuf; ein Arbeitsausschuss für Sozialversicherung, für Gewerbehygiene, zum Studium wirtschaftlicher Kriterien – alle mit beratender Funktion – ein Landwirtschaftsbeirat und ein Auswanderungsausschuss.

Den Gedanken, für Arbeitnehmer und Arbeitgeber gleichermaßen bindende, international gültige Regeln aufzustellen, hatten – ihrer Zeit weit voraus, nämlich im ersten Drittel des vorigen Jahrhunderts – zwei Unternehmer: der Engländer *Charles Hindley* und der Franzose *Daniel Le Grand*. Ihre Vorschläge verhallten unverstanden oder ungehört. Mit zunehmender Industrialisierung wurden aber die Forderungen nach einer geregelten Arbeit, nach Verbesserungen auf allen ihren Gebieten stärker, und 1864 formierte sich schliesslich die erste internationale Arbeitervereinigung, die zunächst auf Europa beschränkt blieb. Viele in jener Zeit bedeutende Männer setzten sich für das Recht auf Arbeit, für humane Bedingungen und soziale Gerechtigkeit ein. In seiner Dankesrede erinnerte Morse mit einigem Stolz an drei Laureaten des Friedenspreises, die zu diesem Kreis gehörten: 1901 *Frédéric Passy*, Frankreich, 1903 Sir *W. R. Cremer*, England, und 1951 *Léon Jouhaux*, Frankreich. Auch ihr Lebenswerk habe, wie das seiner Organisation, unter dem Motto gestanden: «Si vis pacem, cole justitiam».

Die Erkenntnis, es bedürfe nicht allein des Friedens unter den Nationen, sondern auch unter den Klassen der Gesellschaft,

fand ihren Niederschlag in einem 9-Punkte-Programm, das 1919 Bestandteil des Vertrages von Versailles wurde. Oft als «Magna Charta der arbeitenden Klasse» bezeichnet, enthält es folgende Forderungen: Regelung der Arbeitsstunden, eingeschlossen die Festsetzung des maximalen Arbeitstages und der Woche»; Regelung des Arbeitsbedarfs; Verhinderung der Nichtbeschäftigung; Vorsorge für ein Lebensminimum; Schutz vor Krankheit und Verletzung, auch ausserhalb der Arbeitsstelle; Alters- und Invalidenvorsorge; Förderung der Kinder, der Jugend und Frauen; Förderung der Interessen der Gastarbeiter; Anerkennung der Prinzipien der Freiheit von Verbindungen, Organisationen beruflicher und technischer Ausbildung, und es schliesst damit, dass die Weigerung jeder Nation, menschlichere Arbeitsbedingungen und andere Massnahmen anzunehmen, ein Hindernis sei auf dem Wege solcher Länder, die die Bedingungen in ihrem Lande zu verbessern wünschen.

1939 wich die ILO nach Montreal aus, wo sie ihre Tätigkeit fortsetzte. 1945, nach dem Kriege, kehrte sie wieder nach Genf zurück und wurde als Welt-Organisation der UNO zugliedert.

In dem halben Jahrhundert ihres Bestehens kam es zu 128 Kongressen und 132 Empfehlungen, im Thema weit gespannt, von der Forderung nach gleichem Lohn für gleiche Arbeit bis zum Gesundheitsschutz und sozialer Sicherheit ausländischer Arbeiter. Hatte die Labour-Organization nach dem 1. Weltkrieg ihre Aufgabe nur darin gesehen, zwischen Reich und Arm eine Brücke zu bauen, nahm sie sich nach dem 2. Weltkrieg weiterer Ziele an. Sie leistet technische Hilfe und erstellt Förderungsprogramme für die Länder der Dritten Welt in enger Zusammenarbeit mit der FAO, UNESCO, der Weltgesundheitsbehörde und anderen Organisationen der UNO.

«Es sind an erster Stelle die wirtschaftlichen und sozialen Probleme in den unterentwickelten Ländern», sagte der Sprecher des Osloer Stortings bei der Preisübergabe von 1969, «die die ILO der gewaltigen Aufgabe gegenübergestellt haben, sie während der nächsten zehn Jahre zu lösen und welche 'The World's Employment Programme' genannt werden.» Leider wissen wir heute – nach 20 Jahren – dass diese Probleme bisher nicht zu lösen waren und mit Sicherheit in unserem Jahrhundert auch noch nicht zu lösen sind.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Wer versteht Polnisch?

Wir erhalten neuerdings unverlangt aus Polen eine Fachzeitschrift «*Przemyst Chemiczny*», welche ausschliesslich in *polnischer Sprache* gedruckt ist.

Befindet sich unter den Mitgliedern des SchV oder weiteren Lesern der *Chimia* irgend jemand, welcher die polnische Sprache versteht? In diesem Falle bitten wir allfällige Interessenten sich beim Sekretariat des SchV, Höschgasse 53, 8008 Zürich, zu melden, damit wir die erwähnte Zeitschrift an den oder an die Betreffenden zur Lektüre weiterleiten können.

### Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1980

Der Preis im Betrag von Fr. 5000.– wird im Frühjahr 1981 für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der

**Chemie** einschliesslich **Biochemie**  
und

#### Chemie-Ingenieurwesen

verliehen. Es werden persönliche Bewerbungen wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt, die bis spätestens am 1. Oktober 1980 zusammen mit dem Lebenslauf und den entsprechenden veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten im Doppel an den Vorsitzenden der begutachtenden Kommission, Prof. Dr. W. Simon, Universitätsstrasse 16, 8092 Zürich, eingereicht werden. Die Kandidaten sollen am Tage der Einreichung der Bewerbung das 40. Altersjahr noch nicht vollendet haben. Die Arbeit muss in der Schweiz ausgeführt worden sein oder von einem Schweizer Bürger im Ausland stammen. Hochschul-Professoren und Privat-Dozenten kommen normalerweise als Bewerber nicht in Frage. Doktorarbeiten können nur ausnahmsweise berücksichtigt werden. Auskünfte erteilt der Vorsitzende der begutachtenden Kommission.

### Neue Mitglieder

*Angst Werner*, Dipl. Chem. ETH, Assistent ETH, Sonnenrainstrasse 9, 8134 Adliswil

*Betschart Hugo*, Dipl. Chem. Ing. ETH, Doktorand ETH, Gloriastrasse 54, 8044 Zürich

*Dimmler Andreas*, Dipl. Chem. ETH, Assistent ETH, Irchelstrasse 12, 8057 Zürich

*Gruntz Urban*, Dr. Phil. Chemiker, St. Galler-Ring 99, 4055 Basel

*Harmati Zsolt*, Dr. sc. techn. ETH, St. Gallerstrasse 50a, 9500 Wil

*Krebsler Peter*, Dipl. Chem. Ing. ETH, Assistent ETH, Hofackerstrasse 2, 8422 Pfungen

*de Leeuw Sinne*, Dipl. Chem. (Techn. Hochschule Eindhoven), Doktorand ETH, Obere Hohlgasse 12, 8404 Winterthur

*Locher Rita*, Dipl. Chem. ETH, Assistentin ETH, Münsterergasse 5, 8001 Zürich

*Maienfish Peter*, Dipl. Chem. ETH, Doktorand ETH, Forchstrasse 275, 8008 Zürich

*Previdoli Felix*, Dipl. Chem. ETH, Doktorand ETH, Hofackerstrasse 24, 8953 Dietikon

*Schefer Werner*, Dr. chem. ETH, Tonisbühl, 9062 Teufen AR

*Stringaro Jean-Paul*, Dipl. Chem. Ing. ETH, Doktorand ETH, Tramstrasse 14, 8050 Zürich

*Uzman Süheyla*, Dipl. Ing. Chem. (Bosphorus University Istanbul), Doktorandin ETH, Haldenbachstrasse 21, 8006 Zürich

*Zivi Henri Simon*, Dipl. Chem. ETH, Doktorand ETH, Adam Zeltner-Weg 3, 4600 Olten

*Zollinger Peter*, Dipl. Ing. Chem. ETH, Doktorand ETH, Matengasse 4, 8005 Zürich

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

## Chronik

### Ehrungen – Ernennungen

#### Friedrich-Miescher-Preis 1980

Der Friedrich-Miescher-Preis 1980 für hervorragende Leistungen auf dem Gebiet der Biochemie wurde im Rahmen der Jahrestagung der Union Schweizerischer Gesellschaften für Experimentelle Biologie in Basel an Dr. *Jean-David Rochaix*, Forschungsleiter am Departement für Molekularbiologie der Universität Genf verliehen. Die Auszeichnung erfolgte in Anerkennung seiner grundlegenden Arbeiten zum Verständnis von Organisation und Funktion des Chloroplastengenoms in *Chlamydomonas reinhardtii*.

Der *John-Eggert-Preis* für Arbeiten auf dem Gebiet der Bildwissenschaften wurde für 1980 verliehen an Dr. *Gerd P. Weigelt*, Physikalisches Institut der Universität Erlangen. Die ausgezeichnete Arbeit befasst sich mit hochauflösender Astrophotographie (Speckle Interferometrie und Speckle Holographie).

*Universität Basel*. Dr. *Guido Schoenenberger* wurde zum Extraordinarius für Klinische Biochemie ernannt.

*Universität Bern*. Dr. *Urs Krähenbühl* wurde zum Privatdozenten für analytische Chemie und Radiochemie ernannt.

#### Universität Zürich.

Der Regierungsrat des Kantons Zürich wählte Prof. Dr. *J. Robert Huber*, geb. 1934, von Zürich und Hinwil, bisher Ordinarius an der Universität Konstanz, zum ordentlichen Professor für physikalische Chemie am Physikalisch-chemischen Institut.



Prof. Dr. J. R. Huber

Das wissenschaftliche Interesse von Prof. Huber gilt der Dynamik angeregter Moleküle, einem Forschungsgebiet, das fotochemische, kinetische und spektroskopische Aspekte aufweist und dessen Ergebnisse zum Verständnis so verschiedener Vorgänge wie der Laser-Isotopentrennung, des Sehprozesses oder der Atmosphärenchemie beitragen.

Prof. Dr. *Dietrich-Johannes Vonderschmitt* wurde zum Ordinarius für Klinische Chemie berufen.

Prof. Dr. *Marcus Schaub* wurde zum Assistenzprofessor für biochemische Pharmakologie gewählt.

Prof. Dr. *Wolfgang von Philipsborn* wurde anlässlich der Jahrhundertfeier des Case Institute of Technology in Cleveland/Ohio die «Centennial Medal» verliehen.

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.*

Dr. *Pier Luigi Luisi* wurde auf den 1. April dieses Jahres zum ausserordentlichen Professor für makromolekulare Chemie, Richtung Biopolymere, ernannt. Prof. Luisi, geb. 1938 in Piombino (Italien), ist seit 1970 am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich tätig, zuletzt als Assistenzprofessor. Seine Forschungstätigkeit gilt vor allem der Anwendung von Enzymen als makromolekulare Katalysatoren und der Aufklärung der räumlichen Struktur von Proteinen.

Prof. Dr. *Thomas Leisinger* wurde zum ordentlichen Professor für Mikrobiologie ernannt. – Dr. *Geoffrey Hamer* wurde zum ordentlichen Professor für Technische Biologie gewählt. – Dr. *Alfons Baiker* wurde zum Privatdozenten für Heterogene Katalyse befördert. – Dr. *Wolfgang Seiler* wurde zum Privatdozenten für das Gebiet Luftchemie ernannt.

Prof. Dr. *Heinrich Zollinger* ist an der Hauptversammlung des Vereins der Textilchemiker und Coloristen, der Gesellschaft der Textilchemiker der Bundesrepublik Deutschland die goldene *Otto N. Witt-Medaille* überreicht worden.

Die Fakultät für Biologie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen (BRD) verleiht Herrn Dr. sc. nat. *Walter Keller-Schierlein*, Titularprofessor an der ETH Zürich, in Anerkennung seiner Leistungen auf dem Gebiet der *Biochemie der Mikroorganismen sowie der Chemie der Antibiotica und mikrobiellen Eisentransportverbindungen die Würde eines Ehrendoktors der Naturwissenschaften.*

## Veranstaltungen

### Inland

#### Schweizerische Vereinigung für Atomenergie

Am 20./21. Oktober 1980 führt die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie (SVA) unter dem Patronat der Nationalen Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (Nagra) in Bern eine Informationstagung durch, die dem Thema «*Endlagerung radioaktiver Abfälle – eine Standortbestimmung aus schweizerischer Sicht*» gewidmet ist. Diese wird nicht nur über den neusten Stand der Nagra-Arbeiten informieren, sondern ebenfalls auf die Entwicklungen auf internationaler Ebene eingehen. Programme und Anmeldeformulare: Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, CH-3001 Bern; Telefon 031/225882; Telex: 33528 atag ch.

#### Tages-Symposium über Chromatographie in Basel

Mittwoch, 10. September 1980, im Kongressraum «Rom» der Mustermesse.

Als einer der führenden Gerätehersteller gibt Varian an diesem Tag einen Ausblick in die Chromatographie der 80er Jahre.

Die Teilnahme am Symposium ist kostenlos.

Auskunft und Anmeldungen:

*Herrn Ewald Nachbur, Varian International AG, Zweigniederlassung Basel, Viaduktstrasse 65, Tel. 061 223185*

### Ausland

#### Statistik in der Mess- und Versuchstechnik

Lehrgang Nr. L 31-03-11

An den Kreis derer, die mit der Planung von Versuchsprogrammen und der Auswertung von Versuchsdaten zu tun haben, wendet sich ein Lehrgang über «Statistik in der Mess- und Versuchstechnik», der vom VDI-Bildungswerk des Vereins Deutscher Ingenieure am 23. und 24. September 1980 in *Düsseldorf* veranstaltet wird. Der Lehrgang setzt bei den einfachen Grundbegriffen

der Statistik an und führt durch eine Erklärung der wichtigsten statistischen Testverfahren zur Darstellung der Anwendung dieser Tests in der Varianzanalyse sowie zu einer Betrachtung einiger zu diesem Zweck brauchbarer Versuchspläne. Der Anschluss zur Versuchstechnik wird durch eine Schilderung der Verwirklichung einer statistischen Analyse mit Hilfe eines Prozessrechners (mit Vorführung) verstärkt.

Auskünfte und Anmeldungen:

VDI Presse- und Informationsstelle, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1.

#### Reinraumtechnik im Dienste der Gesundheit

Im Auftrag des International Committee of Contamination Control Societies (ICCCS) wird die VDI-Gesellschaft «Technische Gebäudeausrüstung» für die Bundesrepublik Deutschland vom 15.–17. September 1980 in München das 5. Internationale Symposium Reinraumtechnik durchführen. Dem ICCCS gehören neben der Bundesrepublik Deutschland Mitgliedsverbände in England, Frankreich, Japan, Skandinavien, der Schweiz und den USA an.

Thematische Schwerpunkte mit insgesamt über 50 Vorträgen sind: Grundlagen, Bau und Betrieb von Reinraumanlagen sowie deren Anwendung in Feinmechanik und Mikroelektronik. Daneben werden auch Verfahren zur Bestimmung biologischer Verunreinigungen und Anwendungen der Reinraumtechnik in bestimmten Bereichen der Medizin und Pharmazie vorgestellt. Besichtigungen vorbildlicher Anlagen in der Bundesrepublik sind für den 18. September vorgesehen.

Der Veranstalter erwartet von der Round-Table-Diskussion «Reinraumtechnik im Dienste der Gesundheit – ein öffentliches Interesse» am 16.9. mit Vertretern der Weltgesundheitsorganisation (WHO) Impulse, die weltweit helfen sollen, Massstäbe zu setzen zur Erzielung einer besonders hohen Keimfreiheit bei der Herstellung von einigen pharmazeutischen Präparaten und in bestimmten Bereichen der Medizin wie z.B. Behandlung von Verbrennungs- und Strahlenschäden, Knochenoperationen und künstlicher Gelenkersatz.

Programme können bei der VDI-Gesellschaft «Technische Gebäudeausrüstung», Postfach 1139, 4000 Düsseldorf 1, Tel. 0211/6214251, Telex: 08586525, angefordert werden.

### Preis Ausschreibung

#### Swiss Society of Chemical Industries (SSCI) Award for Pesticide Research

Following the Fourth International Congress of Pesticide Chemistry (IUPAC), which was held in Zurich, Switzerland, in 1978, an international award was established by the Swiss Society of Chemical Industries (SSCI) to recognize new outstanding innovative contributions to research in pesticide chemistry.

- discovery or development of novel active ingredients, which are of low hazard to the environment and can be used in practice
- application of natural products in plant protection
- synthesis of pesticides
- structure-activity correlations of pesticides
- biochemistry and mode of action of pesticides
- residue analysis of pesticides
- metabolism of pesticides
- formulation of pesticides.

The contribution, which forms the basis for the award, shall present an outstanding and significant progress in pesticide research having been achieved since the "Fourth International Congress of Pesticide Chemistry" of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

The Swiss Society of Chemical Industries (SSCI) Award for Pesticide Research shall be granted to an individual without regard to age, sex and nationality.

The award consists of 15000.- Swiss francs and will be presented for the first time at the Fifth International Congress of Pesticide Chemistry (IUPAC) to be held in Kyoto, Japan, in August 1982. Applicants for the award are kindly requested to submit their contributions (publication or manuscript accepted for publication, paper or patent), together with a detailed curriculum vitae, no later than *December 31, 1981*, to

Dr. U. Schwietz, Chairman, Awards Committee, F. Hoffmann-La Roche & Co., S. A., CH-4002 Basle/Switzerland.

Application forms and further information will be available upon request from

Mr. Max Spindler, Secretary, Awards Committee, CIBA-GEIGY Limited, CH-4002 Basle/Switzerland.

## Buchbesprechungen

### Fundamentals of Crystal Growth I.

Macroscopic Equilibrium and Transport Concepts. Von *F. Rosenberger*. 1979. 271 figs. 22 tab. X + 530 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 79,-.

Wer anorganische Verbindungen in Form makroskopischer, womöglich fehlerfreier Einkristalle darstellen will, sieht sich vor einem eigentümlichen Dilemma: Einerseits können die Reaktionsbedingungen und die zweckmässige Versuchsanordnung selten theoretisch abgeleitet werden. Andererseits aber besteht eine unübersehbare Flut von Einzelarbeiten und Monographien, und es sind auch industrielle Produktionsverfahren bekannt. Jedenfalls wird der anorganische Synthetiker nicht oder nur in Ausnahmefällen zum «Braucher» greifen und alle notwendigen Angaben ausschreiben. Ein Beitrag zur Abhilfe ist das vorliegende Buch. Es basiert, wie der Autor in der Einleitung entwickelt, teils auf theoretischen Grundlagen und teils auf empirisch gewonnenen Kenntnissen über bestimmte experimentelle Techniken. 60 Seiten lang liefert der Autor thermodynamische Grundlagen, und auf weiteren rund 70 Seiten folgen Phasengleichgewichte und Phasendiagramme. Damit sollten alle Grössen für ein bestimmtes Problem gegeben sein; aber auf den nächsten 60 Seiten erläutert das Kapitel «Kristallwachstum und Phasendiagramme», dass und warum dem nicht so ist. Hier werden auch zahlreiche konkrete Systeme besprochen. Weitere 181 Seiten handeln von Massentransport und Wärmeübertragung, und zuletzt folgen 99 Seiten über Segregationsvorgänge. Nach jedem Hauptkapitel schliesst der Autor Übungsfragen an. Das Buch ist gleichzeitig hilfreich und anspruchsvoll. Wenn es etwas daran auszusetzen gibt, dann wäre der fürs Auge unangenehme Schreibmaschinensatz zu nennen. Dafür ist der Preis unüblich niedrig.

*R. Giovanoli*

### pH-Wert-Berechnungen

Von *C. Bliefert*. XVI, 256 Seiten mit 107 Abbildungen und 67 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/New York 1978. Broschur DM 48,-.

Der pH-Wert ist zweifelsohne einer der wichtigsten Parameter einer wässrigen Lösung. Mancher Praktiker mag daher das Bedürfnis haben, seine Kenntnisse auf dem Gebiet der Säure-Base Gleichgewichte aufzufrischen. Wenn er zu diesem Zweck zu Bliefert's Buch greift, so greift er daneben: Die Ausführungen des Autors sind zwar in allen Nebensächlichkeiten richtig, dort aber, wo es darauf ankommt, sind sie irreführend, unpräzise oder falsch. So besteht kein Zweifel daran, dass die rigorose Berechnung des pH-Wertes einer Mischung aus Phosphorsäure und Malonsäure (so wie er vom Autor definiert ist) über eine Gleichung 7. Grades führt. Zweifellos ist auch die im Buch für dieses Beispiel gegebene numerische Lösung richtig. Sollte aber jemand auf die (naheliegende) Idee kommen, das Ergebnis der Rechnung mit einer Messung zu vergleichen, so wird er finden, dass die

Leuchtziffern des pH-Meters einen anderen Wert anzeigen als die Leuchtziffern des Taschenrechners. Dies liegt vorab daran, dass die vom Autor verwendete Definition,  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ , nicht mit der international adaptierten pH-Skala übereinstimmt. Die Vernachlässigung der interionischen Wechselwirkung (Aktivitätskoeffizienten) macht die Sache noch schlimmer. Schliesslich: Wozu soll der Chemiker in der Lage sein, pH-Werte und Pufferkapazitäten von komplizierten Elektrolytmischungen zu berechnen? Nach meiner Meinung: Er soll in der Lage sein, festzustellen, welches der anwesenden Protolytssysteme im wesentlichen den pH-Wert und die Pufferkapazität des Systems festlegt; er soll lernen, Wichtiges von Unwichtigem abzuheben, und dazu eignen sich die «alten» graphischen Verfahren und die richtig gewählten Näherungen besser als die undurchsichtige, rigore Lösung. Es tut mir angesichts des erheblichen Aufwandes, den der Autor zweifellos geleistet hat, leid, feststellen zu müssen: Bliefert's Buch öffnet den Weg zum sinnlosen algebraischen Drill und versperrt gleichzeitig den Weg zum echten Verständnis. *Paul Schindler*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe-Eisen-Organische Verbindungen; Teil B3: Einkernige Verbindungen 3. Redakteur: *A. Slawisch*. 1979. 5 Fig., 10 Tab. XII + 262 Seiten. Preis DM 587,-.

Als Folge der rapiden Entwicklung der metallorganischen Chemie hat das Gmelin-Institut in der letzten Zeit eine Reihe von Bänden über metallorganische Verbindungen herausgebracht, wobei einzelne Bände oft nur eine einzige Substanz behandeln. Diese Tendenz manifestiert sich auch im soeben erschienenen Band B3 über Fe-organische Verbindungen, bis auf die letzten acht Seiten wird im ganzen Band die bis 1978 erschienene umfangreiche Literatur über  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  verarbeitet. Entsprechend resultierte eine lückenlose und detaillierte Dokumentation über Eisenpentacarbonyl, nach dem bekannten Schema – Bildung und Darstellung, Physikalische Eigenschaften, Chemisches Verhalten – geordnet. Das Gmelin-Institut plant die von vielen Kunden schon lange gewünschte Umstellung des Handbuchs auf die englische Sprache. Im vorliegenden Band sind auch in diesem Zusammenhang die Kapitel über spektroskopische Eigenschaften bereits englisch abgefasst.

*A. Ludi*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. W – Wolfram. Ergänzungsband B3: Verbindungen des Wolframs mit Sauerstoff und weiteren Metallen. Hauptredakteur: *Hartmut Katscher*. 1979. 128 Fig., XX + 267 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 689,-.

Mit einer Reihe laufend erscheinender Ergänzungsbände werden die Metalle (A Reihe) und Verbindungen (B Reihe) der beiden Elemente Molybdän und Wolfram am Gmelin Institut bearbeitet. Im vorliegenden Band «Wolfram», Ergänzungsband B3, wird die in B2 begonnene Behandlung von «Wolfram und Sauerstoff» fortgesetzt. Beschrieben werden in einem kurzen Kapitel Verbindungen mit Wismut, Antimon, den Alkalimetallen und Ammonium. Eine besondere Gruppe bilden die sogenannten Wolframoxidbronzen  $\text{M}_x\text{WO}_3$  mit  $\text{M} = \text{H} (\text{D}), \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ , Alkalimetall, Ammonium, deren Beschreibung über 130 Seiten umfasst. Von ähnlichem Umfang ist das abschliessende Kapitel «Wolframate der Alkalimetalle und des Ammoniums». 128 Illustrationen, unter ihnen eine ganze Reihe von Phasendiagrammen, sorgen für eine aufgelockerte, gefällige Präsentation. Die Literatur ist bis 1978 ausgewertet.

*H. Güdel*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## 25 Jahre Perkin-Elmer in der Schweiz

Zur Feier des 25jährigen Jubiläums trafen sich am 6. Juni 1980 Kunden, Verwaltungsrat und Mitarbeiter der Perkin-Elmer AG zu einem Symposium in Basel.

Unter der souveränen Leitung von Herrn P. R. Ponetz, Direktor der Perkin-Elmer AG, sprachen Wissenschaftler, die die Entwicklung der instrumentellen Analytik massgebend beeinflusst haben. Bekanntlich steht das Jahr 1980 im Zeichen der zunehmenden Bedeutung der Emissions-Spektroskopie mittels Plasma-Anregung. Zu diesem Thema wurde der Standort von Perkin-Elmer von kompetenter Seite erläutert. Schliesslich wurde der Versuch unternommen, den Trend der Instrumentalanalytik in den achtziger Jahren aufzuzeigen.



Abb. 1: P. R. Ponetz, Direktor von Perkin-Elmer AG

Das Analysengeräte-Programm von Perkin-Elmer umfasst mikrocomputergesteuerte Spektralphotometer für die Infrarot-, Ultraviolett-, Fluoreszenz- und Atom-Spektroskopie, Gas- und Flüssigkeitschromatographen, Geräte für die Thermoanalyse, Polarimeter, Kernresonanz-Spektrometer und dazugehörige Datensysteme. Es wird in Werken in den USA, der Bundesrepublik Deutschland, England und Japan produziert. Gerätetechnische Kunden-Kurse, Hilfe bei Anwendungsproblemen und Serviceverträge gehören zum Dienstleistungsangebot von Perkin-Elmer.



Abb. 2: Dr. P. Gmür, VR-Präsident der Perkin-Elmer AG

Die Jubiläums-Dokumentation kann bei Perkin-Elmer AG, Postfach, 8700 Küssnacht, Tel. (01) 9105361 oder mit Leserdienst 10 angefordert werden.

Die Referate dieser Jubiläumstagung werden im Teil «Praxis, Technik» von *Chimia/Chemie-Report* im Laufe dieses Jahres veröffentlicht. Die interessanten Erläuterungen von Herrn Dr. P. Gmür, Verwaltungsratspräsident der Perkin-Elmer AG, die einen aufschlussreichen Einblick in die Entwicklung dieses bekannten Unternehmens gaben, möchten wir unseren Lesern nicht vorenthalten:

«25 Jahre – da kann man sehr viel darüber berichten, aber ich will Sie nicht mit minutiöser Aufzählung von Ereignissen langweilen.

So habe ich vor, nur einige wichtige und interessante Merkmale aus der Vergangenheit und der Gegenwart herauszugreifen, um zu zeigen, dass sich Perkin-Elmer heute nicht nur mit Analysengeräten, sondern ganz allgemein mit zukunftsorientierten Technologien zum Erfassen, Messen, Sammeln und Verarbeiten von Informationen beschäftigt.

Der Aufgabenbereich und die Entwicklung der Schweizer Gesellschaft Perkin-Elmer AG kann besser aus der Sicht und im Zusammenhang mit der Entwicklung der Perkin-Elmer Corporation deutlich gemacht werden. Ich werde deshalb beide Entwicklungen zusammenhängend skizzieren.

Die Perkin-Elmer Corporation wurde durch *Richard Perkin* und *Charles Elmer* 1938 gegründet und als Firma 1939 in New York etabliert mit dem Ziel, Präzisionsoptik in den USA selbst herzustellen – bis dahin fast ausschliesslich eine Domäne weniger europäischer, hauptsächlich deutscher Unternehmen.

Die beiden Herren Perkin und Elmer kamen aus der Finanzwelt Manhattans und waren beide passionierte Amateur-Astronomen. Es gelang ihnen in wenigen Jahren Komponenten der Präzisions-Optik wie Linsen, Spiegel und Filter als auch ganze Systeme wie z. B. Teleskope herzustellen.

Bereits während des Krieges und vor allem in den Nachkriegsjahren begannen grosse Forschungs-Laboratorien intensiv chemisch-analytische Probleme mit Hilfe spektroskopischer Mittel zu bearbeiten und bekundeten deshalb Interesse an den von Perkin-Elmer hergestellten optischen Komponenten zum Bau von Spektralmetern. Es lag deshalb für Perkin-Elmer auf der Hand, nicht nur Bestandteile, sondern selbst ein komplettes Spektrometer zu bauen. Das erste wurde schon 1944 an einem Meeting der American Optical Society vorgestellt und später als erstes Einstrahl-IR-Spektralphotometer Modell 12 an alle wichtigen Forschungs-Laboratorien in der Welt geliefert.

Nach dieser Anfangsphase stand die weitere Entwicklung von Perkin-Elmer als Hersteller von Analysengeräten klar fest. Man schrieb damals das Jahr 1949, die Perkin-Elmer Corporation hatte 200 Mitarbeiter, das erste Jahrzehnt seit der Gründung war vorüber, der Umsatz betrug 1,6 Mio. \$, man arbeitete mit Gewinn. Die für die Firma wichtigen 50er Jahre begannen: Ein neues Werk in Norwalk, Connecticut, am heutigen Hauptsitz der Firma wurde bezogen (1951), das erste Zweistrahl-IR-Spektralphotometer Modell 21 wurde vorgestellt (1953) und durch käufliche Übernahme des Bodenseewerkes begann Perkin-Elmer als erster U. S. Hersteller wissenschaftlicher Geräte die Fabrikation in Europa (1954).

Im gleichen Jahr wurde der erste kommerzielle Gaschromatograph das Modell 154, eingeführt.

In diesen Zeitabschnitt fällt auch die Gründung unserer Firma, welcher der Verkauf und Service der Analysengeräte des Stammhauses und des Bodenseewerkes in Europa oblag. Die Gründung der Perkin-Elmer AG erfolgte zum Jahresende 1954 in Zürich.



Abb. 3: Blick in den gefüllten Tagungssaal im Hotel International in Basel

Zum Vergleich sei erwähnt, dass die Perkin-Elmer Corporation im 41. Jahr ihrer Geschichte mit über 14000 Mitarbeitern und einem Umsatz von annähernd einer Milliarde \$ 1954, in unserem Gründungsjahr nicht grösser war als die relativ kleine Schweizer Verkaufs- und Service-Organisation heute.

Es hat sich bald gezeigt, dass der Verkauf und Service und ganz allgemein der Dialog mit den Kunden in den einzelnen Ländern Europas durch nationale Verkaufsgesellschaften effizienter als durch ein europäisches Hauptbüro in Zürich geführt werden konnte.

Es folgten deshalb Gründungen von Firmen in England (1957) mit der Absicht, auch dort zu produzieren, in Frankreich (1958), in Italien (1958), in Skandinavien (1959) vorerst in Schweden, später in Dänemark und Norwegen. Für die Firma Perkin-Elmer AG in Zürich bedeutete dies, dass auf raschen Wachstum Stillstandspausen folgten, je mehr Geschäfte direkt durch die neugegründeten Gesellschaften in den erwähnten Ländern getätigt wurden.

In den sechziger Jahren folgten Firmen Gründungen in Spanien, den Niederlanden, in Österreich und Finnland, wobei die österreichische Gesellschaft auch die Länder Osteuropas übernahm und die schwedische Gesellschaft die Aktivitäten von Perkin-Elmer in der Sowjetunion und der Volksrepublik China begann.

Die Firma Perkin-Elmer AG betreut seit 1969 nur noch den Schweizer Markt und

zwei übrig gebliebene Länder ohne eine eigene P-E Niederlassung – nämlich Griechenland und Portugal.

Das Produkte-Programm an Analysengeräten wurde Anfang bis Mitte der 60er Jahre durch Einführung der ersten Atom-Absorptions-Spektralphotometer, Polarisimeter und Thermoanalysengeräte erweitert. Auch ein Elementaranalysator wurde eingeführt. Im gleichen Jahrzehnt wurde auch die Produktion von Fluoreszenzspektralphotometern, von Kernresonanz- und Massenspektrometern sowie von Hochvakuum-Anlagen aufgenommen.

Dieses dritte Jahrzehnt, d. h. die 60er Jahre brachte ein Anwachsen der Mitarbeiterzahl von 1000 auf über 7000, die Wahl Chester W. Nimitz jr. zum Präsidenten der Corporation (1964) und den Tod des von Mitarbeitern aller Stufen geschätzten Firmengründers Richard S. Perkin auf seinem Heimflug aus Europa in seinem 62. Lebensjahr (1969). In der Schweiz erfolgte ab 1970 die Kundenbetreuung in den französisch-sprechenden Kantonen durch eine Niederlassung in Lausanne. In Basel erfolgte die Kundenbetreuung durch eine Niederlassung bereits im Jahre 1968.

Das vierte Jahrzehnt, d. h. die 70er Jahre, brachte eine weitere Diversifizierung von Perkin-Elmer in das Gebiet der Flammenspritzanlagen, der Halbleitertechnologie, der Minicomputer (führend mit 32-Bit-Architektur) und der Oberflächen-Messtechnik (ESCA- und Auger-Spektrometrie).

Die Mitarbeiterzahl verdoppelte sich in diesem Jahrzehnt von 7 auf 14 Tausend, das Geschäftsvolumen vervierfachte sich.

Erwähnt sei auch die mit langjähriger Tradition in Überlingen tätige Gruppe Bodenseewerk Gerätetechnik BGT. Sie entwickelt und produziert Flugkörpersysteme und Instrumentierungen für die Luft- und Raumfahrtindustrie sowie geophysikalische Geräte. Um nur ein Beispiel herauszugreifen: das europäische Grossraumflugzeug Airbus A 300 fliegt mit Instrumentierungen der BGT-Gruppe.

Ein gutes Drittel des Geschäftsvolumens oder ca. 300 Mio. \$ entfallen auf die Gruppe Analysengeräte, die damit das grösste Einzelangebot innerhalb von Perkin-Elmer und auch nach aussen darstellt und zwar eben nicht nur in der Grösse, sondern auch in der Vielfalt.

Wachstumsraten von 20 oder mehr Prozent waren die Regel in den letzten Jahren, weltweit und auch in der Schweiz.

Dies ist keine einfache und leichte Aufgabe, wenn man weiss, dass sich die moderne Instrumentalanalytik heute eines bis zweier Dutzend verschiedener Methoden bedient. Die Chance für Perkin-Elmer besteht darin, dem Geräte-Benutzer ein möglichst umfassendes Angebot aus einer Hand offerieren zu dürfen. Damit ist aber gleichzeitig die Herausforderung verbunden, dieses breite Angebot ständig dem neuesten Stand der Technologie als auch im Preis-Leistungsverhältnis der Spitze anzupassen – bei der Breite unseres Angebotes eine um so grössere Herausforderung.

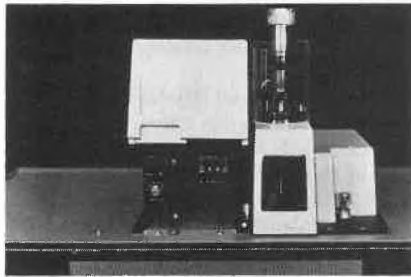
Rückblickend auf 25 Jahre darf folgendes festgestellt werden:

1. Instrumentelle Analytik ist heute auch in kleinsten Unternehmen ein wichtiges Hilfsmittel bei der Produkte-Entwicklung und deren Qualitätsverbesserung, Rohstoffgewinnung und -verarbeitung. Dies galt vor 25 Jahren noch fast ausschliesslich für die grossen Unternehmen und die akademische Forschung.
2. Durch die Ausarbeitung der instrumentellen Analytik in neue Einsatzgebiete sind neben leistungsfähigen Geräten gut fundierte Anwendungskennnisse sowie die Beratung und Ausbildung der Benutzer durch den Hersteller wichtiger als je zuvor. Als Beweis dafür gilt, dass über 3000 Analysengeräte von Perkin-Elmer in der Schweiz tagtäglich Resultate liefern deren Kenntnis für unsere Forschung, Produktion, Umwelt und Gesundheit zwischen interessant, notwendig bis lebenswichtig einzustufen ist.»

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Neuer Brechungsindex-Detektor für die Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie

Hewlett-Packard kündigt den neuen Brechungsindex-Detektor HP 79877 an, der kombiniert mit den Hochleistungsflüssigkeit-Chromatographen der Serie HP 1080 auch die Analyse von Substanzen wie Zuckern oder Kohlenwasserstoffen erlaubt, die keine Absorption im sichtbaren oder ultravioletten Bereich des Lichtes zeigen.

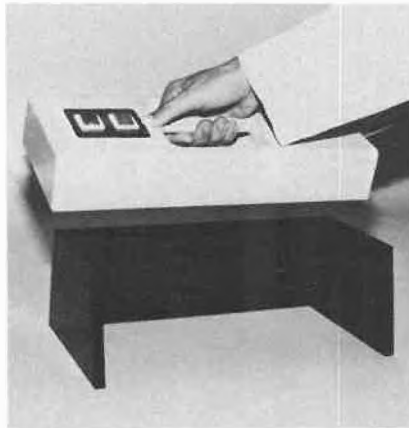


Dieser Detektor ergänzt somit das jetzige Angebot, UV-Detektor mit fester und variabler Wellenlänge. Eine problemlose Handhabung des neuen Detektors ist durch einige konstruktive Besonderheiten gewährleistet. Die Verwendung einer Diode (LED) als Lichtquelle mit 950 nm Wellenlänge reduziert die thermische Stabilisierungszeit des Systems auf wenige Minuten. Die direkte Integration des Detektors in die Flüssigkeits-Chromatographen der Serie HP 1080 garantiert kurze Verbindungskapillaren und damit gute thermische Langzeitstabilität. Signalausgänge für Schreiber, Integriertoren und Analog/Digitalwandler sowie ein Polaritätsumschalter für die Inversion negativer Peaks komplettieren seine Ausstattung. Der HP 79877 ist mit allen Flüssigkeits-Chromatographen der Serie HP 1080 zu kombinieren und kann auch nachgerüstet werden.

Leserdienst 11

### Universal UV-Lampe

Camag konnte wesentliche Leistungssteigerungen bei ihren UV-Lampen für die Dünnschicht-Chromatographie einführen. Die Leuchtdichte im langwelligen UV wurde erhöht und gleichzeitig der störende Anteil sichtbaren Lichts drastisch vermindert. Dadurch können nun auch extrem schwach fluoreszierende Trennzonen, z. B. Aflatoxin-Fractionen geringer Konzentration noch einwandfrei identifiziert werden. Erreicht wurden die Verbesserungen durch Neukonstruktion der Reflektoren und Einführung eines wirksamen UV-Filters, das nun auch die Strahlen für langwelliges einbezieht. Ausserdem wurden die Lampen mit einer im Netzschalter integrierten Kontroll-



Leuchte ausgestattet, die unbeabsichtigtes Brennenlassen vermeidet.

Übrigens wurden bei den UV-Leuchten des Photoreproduktionsgerätes «Reprostar» die gleichen konstruktiven Verbesserungen eingeführt, was zu einer deutlichen Qualitätssteigerung von Farbaufnahmen im langwelligen UV führt. Auch Reprostars der bisherigen Ausführung können auf die neuen Seitenleuchten umgerüstet werden.

Leserdienst 12

### Neuer Beckman-Software-Einschub zur automatischen Identifizierung unbekannter Proben

Beckman Instruments stellt einen neuen vorprogrammierten Software-Einschub, Compuset™ II, zur Verwendung mit dem rechnenden IR-Spektrophotometer, Serie Microlab™ MX, vor.

Mit dem Compuset II können die Daten aus einer im Gerät abgespeicherten Spektrendatei automatisch abgerufen und ausgewertet werden. In Verbindung mit dem im Gerät eingebauten Minicomputer übrigt sich die komplizierte Programmierung externer Rechner, und die Spektrenverarbeitung wird auf einige wenige Tastendrucke reduziert.

Der Compuset II automatisiert die Identifizierung unbekannter Proben. Er ermöglicht es auch einem wenig erfahrenen Laboranten, qualitative Analysen in wenigen Minuten durchzuführen – eine Aufgabe, die bisher Stunden oder Tage erforderte.



Der Compuset II enthält mehrere Routineprogramme. Mit dem Standarddateiprogramm werden Spektren abgespeichert, wobei jede Standarddatei IR-Spektraldaten von max. 100 Verbindungen enthalten kann. Bis zu 10 Dateien können auf jeder Seite der Speicher-Diskette abgespeichert werden. Die spezifische Molekularstruktur, die in der Spektrendatei definiert wird, dient zur Identifizierung unbekannter Komponenten.

Der Compuset II steuert auch den Minicomputer im Gerät zur automatischen Identifizierung von Chemikalien und Mehrkomponentengemischen mit den «Peak-Pick-, Search- und Match»-Programmen. Mit dem «Peak-Pick»-Programm werden die erforderlichen Daten automatisch aus einer unbekannt Probe durch manuelle Eingabe über die Tastatur sowie aus den abgespeicherten Spektren und aus der Probe im Probenraum aufgenommen. Mit dem «Search»-Programm werden die Proben-daten mit jenen in den Standarddateien verglichen. Mit dem «Match»-Programm werden diese Daten konfrontiert und mögliche Komponentenidentifizierung sowie Zuverlässigkeitsfaktoren ausgewählt. Das Gerät druckt dann den Komponenten-namen und den Zuverlässigkeitsfaktor aus.

Leserdienst 13

### Ternäres Solvent Delivery System von Spectra-Physics

Nach ihrem Markterfolg mit dem SP 8000 – dem ersten ternären HPLC-System – präsentiert die Spectra-Physics jetzt zur Analytica 80 den SP 8700. Dieses Solvent Delivery System (eine zutreffendere deutsche Bezeichnung gibt es leider nicht) stützt sich auf die im SP 8000 bewährte Technik, zielt aber bewusst auf ein sehr günstiges Preis-Leistungsverhältnis bei hohen Qualitätsanforderungen.

Herz des neuen SP 8700 ist eine Duo-Kolben-Pumpe mit nur 2 Ventilen. Ein schneller, mikroprozessorgesteuerter Regelkreis sorgt für extrem geringe Durchflussschwankungen und macht den sonst notwendigen Pulsations-Dämpfer überflüssig. Diese Konstruktion bringt gegenüber den jetzt am Markt angebotenen Systemen ein deutliches Mehr an Genauigkeit, garantiert höchste Reproduzierbarkeit und drückt die relative Standardabweichung auf 0,1%. In Langzeittests wurde inzwischen eine kumulierte Betriebszeit von mehr als 9 Jahren erreicht. Die dabei gezeigte Zuverlässigkeit und Leistung war ausserordentlich hoch.

Selbstverständlich ist das SP 8700 ein erprobtes ternäres System, d.h. es können bis zu drei verschiedene Lösungsmittel in beliebiger Menge zueinander gemischt wer-

den. Die Durchflussrate ist mit einer Genauigkeit bis zu 0,1 ml/min zu regeln. Der kleinstmögliche Lösungsmittelanteil bei dualen oder ternären Gemischen liegt bei 1%, d.h. selbst ein Lösungsmittel-Verhältnis von 99% zu 1% ist möglich. Da Mischung und Fluss in weiten Grenzen präzise zu variieren sind, wird höchste Messgenauigkeit geboten, so lassen sich selbst 0,1 ml/min noch exakt im Verhältnis 99:1 aufteilen.



Da beim SP 8700 grösster Wert auf einfache Handhabung gelegt wurde, hat es ein deutsch beschriftetes Bedienungsfeld, über das die Betriebsparameter eingetastet und der jeweilige Betriebszustand angezeigt werden. In den Speicher können bis zu 10 individuelle Programme eingegeben werden.

Für die Betriebssicherheit hat SP 8700 eine Reihe fest eingebauter Diagnosenprogramme, so kann es z.B. seine eigenen Ventile überprüfen. Aber auch eine Fehlbedienung oder ein kritischer Betriebszustand wird sofort angezeigt.

Dieses neue Gerät ist ideal für alle, die einen preiswerten HPLC selbst aufbauen wollen und dabei Wert auf umfassende Untersuchungsmöglichkeiten legen. Ideale Ergänzungen sind z.B. der neue UV-Vis Detektor SP 8400 und die verschiedenen Rechner-Integratoren von Spectra-Physics.

Leserdienst 14

### Wilks Miran 1A-CVF – der einzigartige Infrarot-Detektor für die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie

#### Prinzip

Der variable Wellenlängenfilter dieses Einstahl-Infrarot-Spektrophotometers kann auf eine bestimmte Wellenlänge eingestellt werden. Dadurch können funktionelle Gruppen ermittelt, oder mittels Scan verschiedene funktionelle Gruppen erfasst werden.

Der Wilks Miran HPLC-Detektor misst Gruppen-spezifisch, was mit anderen HPLC-Detektoren wie UV- oder Brechungs-Index-Detektoren nicht zu erreichen ist.

#### Applikation

Mit dem Wilks Miran LC-Detektor können die meisten herkömmlichen LC-Systeme angewendet werden sowie Ausschluss-

Chromatographie, Copolymer-Analysen und Gradienten-Elution durchgeführt werden. Der Wilks Miran LC-Detektor bestimmt Molekulargewichtsverteilung mit GPC in Minuten. Verschiedene Zellen und Zellfenster ermöglichen es, dem Miran LC-Detektor die Vielfältigkeit der Applikationsarten unter Beweis zu stellen. Beheizte Zellen ermöglichen es, Ausschluss-Chromatographie bei 150°C (oder grösser) durchzuführen.

#### Spezifikationen

Probenzellen: Mikro- und Ultramikro-Zellen mit Zellvolumen von 5–200  $\mu$ l  
Die Zellen bestehen aus rostfreiem Stahl, mit Amalgam-beschichteten Fenstern.

Fenster: NaCl, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, ZnSe, Saphir etc.

Schichtdicken: 1,5 mm normal, 0,025/0,05/0,1/0,2 mm auf Wunsch erhältlich

Wellenlängenbereich: 2,5 bis 14,5  $\mu$ m (4000–690 cm) in drei Stufen. Manuell einstellbar oder Scan

Auflösung: 0,05  $\mu$ m bei 3  $\mu$ m; 0,12  $\mu$ m bei 5  $\mu$ m; 0,25  $\mu$ m bei 11  $\mu$ m

#### Photometrische

Genauigkeit: besser als 0,5%  
Ansprechzeit: 1, 4, 10, 40 Sekunden  
Skalenbereiche: 0–0,025; 0–0,1; 0–0,25; 0–1 Absorptionseinheiten und 0–100% Transmission

Stromanschluss: 220 V/50 Hz

Gewicht: 5,8 kg

Dimension: 14 × 14 × 25 cm plus 20 × 13 cm Plattform.

Leserdienst 15

### Standard-Verschraubungen aus Teflon®-PFA

Die im Spritzgiess-Verfahren hergestellten Fluoroware®-Nippel und -Zubehörteile bestehen aus dem absolut korrosionsbeständigen Teflon®-PFA, einem Fluorkunststoff von grosser Härte und mechanischer Festigkeit. Sie dienen der Verbindung von Chemieschläuchen aus Teflon®-PTFE, -FEP, -PFA und Tefzel® in chemisch aggressiver Umgebung. Diese Verschraubungen finden Verwendung im Bereich Chemie-



labor, in der Mess- und Regeltechnik, Ätz- und Beiztechnik, im Medizinalbereich und in der Analytik.

Teflon®-PFA ist chemisch resistent gegen praktisch sämtliche aggressiven Medien und verändert seine ausgezeichneten chemischen und mechanischen Eigenschaften im Verwendungsbereich bis +250°C kaum. Ein Betriebsdruck bis 4 bar ist garantiert. Das bisherige Fluoroware®-Fittingsortiment ist stark erweitert worden und setzt sich heute zusammen aus

- dem Klemmring-System mit Überwurfmutter von geraden, Einschraub-, Reduzier-, Winkel- und T-Stück-Verschraubungen
- Nadel- und Rückschlagventilen
- Absperrhahnen
- Inline-Filter
- Schläuchen und Rohren aus Teflon®-PFA natur/schwarz, -FEP natur und Tefzel® verschiedener Wandstärken (Durchmesserbereich 3–12 mm)

Detaillierte Informationen stehen zur Verfügung.

Leserdienst 16

### Kontinuierliche Zahnpaste-Herstellung

Die erste Anlage in Westeuropa zur kontinuierlichen Herstellung von 1000 kg Zahnpaste per Stunde des Types Zaka, der Firma Brogli & Co. AG, CH-4106 Therwil, wurde in den letzten Wochen an einen bedeutenden Zahnpaste-Hersteller in Italien verkauft. Diese modernste Art der Zahnpaste-Herstellung arbeitet komplett kontinuierlich. Die Rohstoffe werden automatisch zudosiert und die fertige Zahnpaste wird direkt der Abfüllmaschine zugeleitet.

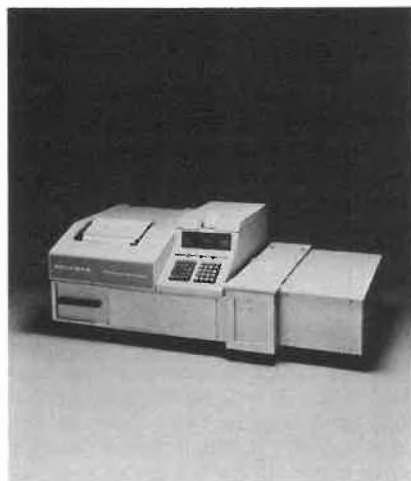


Ein Minimum an Platz und Energie ist mit dieser neuartigen Produktionsmaschine für die Herstellung mittlerer und grosser Mengen notwendig. Auch kann ohne wesentliche bauliche Veränderungen sehr sauber und aseptisch gearbeitet werden, da das System komplett geschlossen ist und einfach und schnell gereinigt werden kann. Die grösste Erfahrung auf dem Gebiete der Herstellung von Zaka-Maschinen zur kontinuierlichen Produktion von Zahnpaste in Grössen von 500, 1000, 2000 kg per Stunde oder mehr – hat die Schweizer Firma Brogli & Co. AG.

Leserdienst 17

### Tm-Analysensystem zum rechnenden UV/Sichtbar-Spektralphotometer, Modell DU-8, von Beckman

Das rechnende UV/Sichtbar-Spektralphotometer, Modell DU-8, von Beckman Instruments wird hier in seiner Ausführung als Tm-Analysensystem vorgestellt. Dieses System dient zur Untersuchung der thermischen Denaturierung und Renaturierung von Nukleinsäuren. Es wird mit dem Grundgerät DU-8, einem Digital-Plotter, einem Küvettentransport, einem thermostatisierten 6-Position-Küvettenhalter, einem Temperaturregler und je einem vorprogrammierten Software-Einschub-Compuset™ zur Tm-Analyse und zum Wellenlängen-Scanning geliefert.



Bis zu sechs 250 µl-Proben lassen sich im Küvettenhalter gleichzeitig analysieren. Die Temperaturänderung ist mit max. drei verschiedenen Anstiegen pro Analyse programmierbar. Die Renaturierungsdaten können während der programmierten Kühlung aufgenommen oder nach Schnellkühlung der Probe mit dem Digital-Plotter graphisch dargestellt bzw. tabellarisiert werden. Das Tm-Analysensystem bietet für jede Analyse bis zu drei Temperaturprogramme an. Dabei wird vor und nach dem Wendepunkt mit einer grossen Temperaturanstiegsrate und in der Nähe des Wendepunktes mit einer langsamen Anstiegsrate gearbeitet. Dadurch wird der Probendurchsatz gesteigert. Bei der Datenaufzeichnung kann eine unterschiedliche Extinktionsskala für jede Probe verwendet werden.

Neben der Tm-Analyse bietet dieses System dieselben Funktionen wie das Grundgerät DU-8 und das Wellenlängen-Scanning-System: Wellenlängen-Scanning, wobei jeder Peak durch die Wellenlänge und den Extinktionswert automatisch gekennzeichnet wird; wiederholte Spektrenregistrierung in Serien- oder Überlagerungsdarstellung; Registrierung von Differenzspektren; Spektrenaddition und -subtraktion; erste und zweite derivative Aufzeichnung; automatische Spektrenaufzeichnung von einem Blindwert und bis zu fünf Proben; Mehrwellenlängenanalyse bei bis zu fünf Wellen-

längen und Tabellarisierung von Messergebnissen; Zweiwellenlängenanalyse und Tabellarisierung des Extinktionsunterschieds zwischen den beiden Wellenlängen; kinetische Analysen mit der Aufzeichnung bzw. Tabellarisierung von Extinktionswerten. Bei der Tabellarisierung der Messergebnisse wird die Extinktionsänderung pro Minute auch in Tabellen dargestellt.

Leserdienst 18

### Neu: Der Flüssig-Chromatograph 5060 mit ternärem Gradienten

Der Varian 5060 Flüssig-Chromatograph ist ein neues Modell der Serie LC 5000. Er beruht auf der bereits im erfolgreichen Modell 5020 LC bewährten Einkolbenpumpe mit Mikroprozessor-Steuerung. Der neue



Chromatograph ist standardmässig mit ternärem Gradienten ausgerüstet. Wahlweise sind ein neues Injektionsventil, ein verbesserter UV-Detektor für variable Wellenlängen sowie eine Softwareoption für serielle Dialogkommunikation mit einem Computer erhältlich. Alle diese Zusatzeinrichtungen lassen sich nachträglich in den Flüssig-Chromatographen der Serie 5000 einbauen.

Leserdienst 19

### Die FT-80 A Omega-Probe

*Eine Breitbandprobe mit optimalen Eigenschaften für alle Typen von NMR-Studien*

Endlich ist eine Probe entwickelt worden, die permanent im Magnet installiert werden kann und nur das Auswechseln eines einfachen, billigen Empfängerspulen-Einsatzes erfordert, um NMR-Spektroskopie mit fast jedem magnetischen Kern zu machen. Zusätzlich zu den Qualitäten für  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ , die man bisher nur mit der für die beiden Kerne umschaltbaren Probe hatte, kann die neue Probe über einen Bereich von 2,5 MHz bis 85 MHz abgestimmt werden. Die Standardausrüstung der FT-80 A Breitbandprobe bietet einfache Frequenzeinstellung bis auf 80 MHz; ein Synthesizer mit grösserem Bereich würde  $^3\text{H}$ -Arbeiten ermöglichen.

Einsätze mit Empfängerspulen unterschiedlicher Windungszahl sind erhältlich für drei verschiedene Frequenzbänder, je in drei Grössen: 1,7 mm, 5 mm und 10 mm. Dies

erlaubt, für jeden Kern die Empfindlichkeit zu optimieren hinsichtlich verfügbarer Substanzmenge und Löslichkeit.

Auch der Kern  $^{19}\text{F}$ , der bisher eine Spezialprobe erforderte, kann nun mit der Omega-Probe gemessen werden, zudem 1,7, 5 und 10 mm-Röhrchen.

Ein besonders interessanter neuer Aspekt der Omega-Probe ist die Möglichkeit, viele Kerne in Kapillarröhrchen zu untersuchen, die nur einige Milligramm Substanz erfordern. Dies lässt sich sehr eindrücklich für den Kern  $^{15}\text{N}$  demonstrieren. Mit 2,5 mg 99,6% angereichertem Benzamid, gelöst in 15 µl Äthanol, ist nach einem einzigen Puls mit Protonenkopplung eine deutliche Resonanz sichtbar. Mit dieser hohen Empfindlichkeit würde zur chemischen oder biologischen Synthese von stickstoffhaltigen Verbindungen 99,6%  $^{15}\text{N}$  im Wert von einigen Dollars ausreichen. Zur Untersuchung mit Kernresonanz könnten die bei der Synthese anfallenden Gemische mit HPLC-Techniken getrennt werden.

Der Bereich der chemischen Verschiebung vieler Metalle erstreckt sich über mehrere Tausend ppm. Die Möglichkeit grosser Spektralweiten erleichtert die Suche nach den entsprechenden Signalen und erlaubt in einigen Fällen sogar, mehrere Kerne, wie z. B.  $^{39}\text{K}$  und  $^{109}\text{Ag}$ , gleichzeitig zu beobachten.

Die Omega-Probe mit Breitband-Zubehör macht also das FT-80 A-Spektrometer zu einem Gerät mit unübertroffener Vielseitigkeit und Einfachheit, das den anspruchsvollsten Bedürfnissen von industriellen, wissenschaftlichen und staatlichen Forschungslaboratorien gerecht wird.

Leserdienst 20

### IBAS – eine neues, leistungsfähiges System zur automatischen Bildanalyse mit interaktivem Eingriff

IBAS (Interaktives Bildanalyse-System) ist das Ergebnis einer langjährigen Entwicklung sowie konsequenter Ausnutzung neuester Bildspeicher-Technologie. Grösstmöglicher Bedienungskomfort durch dialogorientiertes Arbeiten mit dem System. Eine ergonomisch günstige Arbeitsplatzgestaltung sowie der modulare Aufbau der System-Komponenten sind die äusserlichen Merkmale des IBAS.

#### Das Konzept

- 64Kbyte Z 80 A – Host-Computer mit speziellem Grafik à 500 Kbyte formatiert frei programmierbar u. a. in PASCAL. Als Option ist ein Hard-Disk-Laufwerk lieferbar.
- Hochintegrierter, schneller Bildspeicher für Bildgrössen von  $256 \times 256$  bis  $1024 \times 2048$  Bildpunkten mit 256 Graustufen auch als Arbeitsspeicher verwendbar (bis zu 1 Mbyte!).

- Neu entwickelter Array-Prozessor ermöglicht den sofortigen Zugriff zu jedem Bildpunkt bei einer Zugriffszeit von < 100 ns.
- Verschiedene Ausgabemöglichkeiten wie TV-Monitor (auch Pseudo-Farbdarstellung), grafisches Terminal, Drucker, Plotter und Massenspeicher.
- Eingabe-Schnittstellen für TV-Kamera (Realtime-Messungen), Mikroskop (mit Scanningtischsteuerung), Photometer, Rasterelektronenmikroskop und Digitizer ermöglichen den universellen Einsatz des IBAS.

#### Die Software

Die «Intelligenz» des Computers wurde in fünf Jahren entwickelt. Heute noch relativ unüblich ist der modulare Aufbau der System-Komponenten. Die Mess- und Auswertprogramme sind benutzerfreundlich ausgelegt und ermöglichen den einfachen Dialog mit dem System.

#### Was heisst Interaktiv?

Bei mangelndem Bildkontrast, beispielsweise bei REM-Bildern, besteht die Möglichkeit, das Bild im Bildspeicher so zu verändern, dass signifikante Teile hervorgehoben werden können. Genügt auch dies nicht mehr, so gibt IBAS die Steuerung an den Benutzer zurück, so dass dieser einzelne Bildteile halbautomatisch mit Hilfe des Digitizers analysieren kann. Nach beendeteter Handmessung übernimmt IBAS die Steuerung wieder und wertet das vollständige Bild aus.

Leserdienst 21

#### Flexible Dampf- und Heisswasser-Schlauchleitungen

Flexible Dampf- und Heisswasser-Schlauchleitungen sind im Betrieb besonders grossen Beanspruchungen ausgesetzt.

Bei Dampfschläuchen aus Elastomeren führt der Temperatureinfluss zu grossen chemischen Beanspruchungen des Materials, die sich in Quellung, Schrumpfung oder Oberflächenangriffen und letztlich in einer Zerstörung auswirken können. Quellung oder Schrumpfung des Elastomer-Kautschuks nehmen mit zunehmender Temperatur zu. Bei Nitril-Kautschuk bestimmter Qualität hat eine Einwirkung von hundertgrädigem Wasser während etwa 170 Stunden eine Quellung/Schrumpfung von - 5 bis +10 Volumenprozenten zur Folge. Eine starke Quellung verschlechtert alle physikalischen Eigenschaften ungefähr proportional zur Volumenzunahme. So ist es nicht gleichgültig für welche Art Medium (Heisswasser, Nass, Satt- oder überhitzter Dampf) der Werkstoff des Schlauches gewählt wird.

Besondere Beachtung ist der Dampfschlauchverschraubung zu widmen. Bei Racosteam - Dampfschlauchverschraubungen, die sich für Temperaturen bis + 230°C

und Drücke bis 250 bar eignen, wird der bleibenden Verformung (Compression-Set) durch die mit Inbusschrauben verschraubten Halbschalen Rechnung getragen, da die Möglichkeit des Nachziehens gegeben ist. Bei der Wahl einer flexiblen Dampf- und Heisswasserschlauchleitung sollte man sich allein vom Prinzip der maximalen Sicherheit leiten lassen, besonders wenn sich in unmittelbarer Nähe von Dampfschläuchen Menschen aufhalten. Erschöpfende Auskunft über flexible Dampf- und Heisswasserschlauchleitungen sowie die dazu benötigten Armaturen vermittelt der von Angst + Pfister herausgegebene Prospekt «Flexible Dampf- und Heisswasserschlauchleitungen», der Interessenten auf Verlangen kostenlos zugestellt wird.

Leserdienst 22

### Neue Firmenschriften

#### Rheologie-Handbuch

Der grosse Erfolg, den die NL Industries, Inc., New York, mit dem «NL Rheology Handbook» bei ihren Kunden in Amerika erzielte, veranlasste die Kronos Titan-GmbH die Druckschrift ihrer Muttergesellschaft auch in deutscher Sprache herauszugeben.

Obwohl sich beide Druckschriften in der äusseren Gestaltung sehr ähneln und auch im Inhalt aufeinander abgestimmt sind, bietet die deutsche Broschüre keine blosse Übersetzung des amerikanischen Textes, sondern ist eine auf europäische Verhältnisse ausgerichtete Neuausgabe.

Das NL-Rheologie-Handbuch wendet sich in erster Linie an den Lack- und Farbentechniker, der eine Verbesserung oder Steuerung der Flieseigenschaften seiner Produkte anstrebt. Das erklärte Ziel der 32seitigen Veröffentlichung ist, dem Verwender von NL rheologischen Additiven bei der Auswahl der für ihn am besten geeigneten Qualitäten zu helfen. Dabei wird ihm auch einiges Grundsätzliche über Viskosität, Thixotropie, Absetzverhalten u. a. vermittelt.

Das NL Rheologie-Handbuch wird von der Kronos Titan-GmbH an Interessenten kostenlos abgegeben. Leserdienst 23

#### Neuer Katalog von Fritsch Laborgeräte

«pulverisette» (Zerkleinerung von 100 mm Aufgabegrösse auf < 1 µm Endfeinheit)

«analysette» (Korngrössenanalyse von 63 mm bis auf 0,05 µm)

«laborette» teilen einer Grossprobe in 10 gleiche Kleinproben; reinigen und dispergieren mit Ultraschall; dispergieren, emulgieren, aufschliessen und beschleunigen

von Reaktionen; zuteilen von Feststoff-Proben.

Fordern Sie von Fritsch, Spezial-Hersteller von Laborgeräten zum trockenen oder nasalen Aufbereiten von Feststoff-Proben, kostenlos und unverbindlich den neuen Katalog Nr. 13 an. Leserdienst 24

#### Grundlagen und Anwendungen von Aerosil®

Im Rahmen der Schriftenreihe Pigmente hat die Degussa, Frankfurt am Main, eine Neuauflage der Nummer 11 mit dem Titel «Grundlagen» als Teil 1 der «Grundlagen und Anwendungen von Aerosil®» herausgebracht. Die Autoren der erstmals in «Kautschuk + Gummi, Kunststoffe» 20, 578 (1967) veröffentlichten Arbeit sind Dipl.-Phys. R. Bode, Dr. H. Ferch und Dr. H. Fratzscher. Sie zeigen an Beispielen der Aerosil-Einsatzgebiete auf dem Lack- und Kunststoffsektor, wie sich u. a. die Primärteilchengrösse, die spezifische Oberfläche, die Silanolgruppendichte, der pH-Wert und die Feuchtigkeit auf Verstärkung, Verdickung und Thixotropie auswirken. Ausserdem wird auf die Bedeutung des Dispergiergrades hingewiesen. Ein Literaturverzeichnis und eine Übersicht über die physikalisch-chemischen Daten von Aerosil runden die Ausführungen ab. Leserdienst 25

#### Neue Corning Sovirel Preisliste bei der Digitana erhältlich

In übersichtlicher Art und Weise wird das gesamte Programm in kurzen Texten beschrieben und gleichzeitig sind die Staffelpreise aufgeführt.

Das Corning Sovirel-Programm umfasst Westergreen-Pipetten, Pasteur-Pipetten, Pyrex-Pipetten, serologische Pipetten, Petrischalen, Zellkultur-Röhrchen und -Flaschen, Zentrifugenröhrchen, Erlenmeyer-Kolben und Einmal-Reagenzgläser. Sie sehen, ein umfassendes Programm.

Verlangen Sie die neue Übersichts-Preisliste mit: Leserdienst 26

### Neue Adressen

#### Ein neuer Sitz der Firma Senn Chemicals

Die Firma Senn Chemicals wurde 1957 von Herrn Guido Senn in Steinmaur gegründet. 1963 dislozierte das Unternehmen nach Dielsdorf. 1980 zügelte die Firma in einen Neubau, der in Dielsdorf abseits vom Wohngebiet in ruhiger Lage liegt. Ausserdem ist das Gebäude verkehrsmässig von der Durchgangsstrasse leicht erreichbar.

Der Wunsch des Bauherren war, ein Zweckgebäude zu errichten, indem der produktive Ablauf völlig integriert ist. Diese Idee wurde Realität und das Gebäude, das 20 auf 40 Meter gross ist, harmonisiert auch mit der angliedernden Landschaft. Selbst für eine Vergrößerung des Betriebes ist immer noch genügend Bauland vorhanden.



In dem neuen zweistöckigen Betrieb sind die Verwaltung, der Chemiebetrieb mit den Labors, die Lagerräume, Werkstatt und Spedition untergebracht. Dazu gehört auch noch eine umfangreiche Bibliothek, die beim Entwickeln neuer Chemikalien eine grosse Hilfe ist. Die Fabrikation ist teils mit neuen Maschinen und Apparaten ausgerüstet worden. Dank diesen vielen Neuerungen ist man heute in der Lage, noch schneller zu liefern. Und das zu gleichbleibenden Preisen!

### Neue Produkte-Liste der Senn-Chemicals

Das Fabrikationsprogramm der Senn Chemicals umfasst im Augenblick 1500 chemisch reine Verbindungen, aus den Gebieten der Kohlenhydrate, Aminosäuren, Alkaloide, Peptide, Phosphor-Lipide, Toxine, Flechtenstoffe u. a. m. Das Ganze ist unter dem Begriff «Feinchemikalien» einzuordnen.

Diese Produkte sind in Mengen von 1 mg bis 1000 kg innert kürzester Frist lieferbar. Allein von den Kohlenhydraten sind über 250 Derivate erhältlich.

Die Firma verfügt ausserdem über ein grosses Know-how, von welchem der Kunde ausgiebig profitiert.

Die 1500 Verbindungen wurden neu nach Gebieten und Zielgruppen katalogisiert. Sie sind nun in 7 verschiedene Produkte-Listen aufgeführt. Es sind folgende Produkte-Listen erhältlich:

1. Phospholipids
2. Carbohydrates
3. Amino Acid Protecting Group-Z- BOC-4M2Na- MCA
4. Crown Ethers
5. Biologically Active Peptides
6. Neue Schutzgruppe für Peptides
7. Katalog 1980

Diese Produkte-Listen werden an Interessenten gerne abgegeben (siehe orangefarbener Bestellschein in dieser Ausgabe). *RBr*  
Leserdienst 27

### Hewlett-Packard (Schweiz) AG eröffnet Zweigniederlassung in Basel

Neue Technologien, neue Produkte und erweiterte Dienstleistungen schaffen auch neue Märkte.

Um dem grossen Wachstum im Raume Basel zu entsprechen, hat *Hewlett-Packard* am 1. Juli 1980 an der Clarastrasse 12 in Basel eine Zweigniederlassung eröffnet. Die Aktivitäten des Basler Büros umfassen heute Verkauf und Kundendienst für die Bereiche Analytische Messtechnik und Computersysteme für kommerzielle und technisch-wissenschaftliche Anwendungen.

### Domizilwechsel der Ralupur AG, Zürich

Die Firma Ralupur Aktiengesellschaft Zürich – Handels- und Vertretungsunternehmen für chemische Produkte, Additive, Kunststoffe, Riech- und Aromastoffe, Giesserei-Hilfsmittel und -Maschinen – bezieht neue Geschäftsräumlichkeiten.

Ab 21. Juli 1980 ist die Firma neu an folgender Adresse erreichbar: Brüderhofweg 29, 8057 Zürich. Telefon 01/363 22 23 und Telex 59569 bleiben unverändert.

## Berichte, Informationen

### 40 Jahre Hans Rahn & Co

An ihrem 40jährigen Jubiläum darf die Firma Hans Rahn & Co in Zürich auf eine beachtenswerte Entwicklung zurückblicken. Das ursprünglich reine Handelsunternehmen hat sich im Laufe der Zeit fast vollständig gewandelt. Güter des täglichen Bedarfs, in den 40er Jahren sehr gefragt, sind technologisch hochstehenden Hilfs- und Zwischenprodukten gewichen. Aus der anfänglichen Vermittlerrolle des Unternehmens ist eine anspruchsvolle Beratungstätigkeit in verschiedenen Industriezweigen geworden. Heute gilt Hans Rahn & Co in Industriekreisen nicht nur als gut organisierter Verteiler, sondern vor allen Dingen als kompetenter Berater.

Der Ausbruch des 2. Weltkrieges veranlasste die Auslandschweizer-Familie Rahn zur Rückkehr in die Heimat. Die damalige Schweiz brauchte dringend Rohstoffe und es war für Hans Rahn naheliegend, seine Beziehungen und sein Know-how dafür zu nutzen, diese Bedarfslücken zu schliessen. So wurde 1940 die Einzelfirma Hans Rahn & Co gegründet, deren Hauptaufgabe darin bestand, wichtige Produkte aus dem Ausland zu beschaffen.

1980 präsentiert sich das Unternehmen unter der Leitung von Hans Konrad Rahn,

dem Sohn des Gründers, stark dienstleistungsorientiert und erfüllt wesentliche Beratungsaufgaben in den Industriebereichen Chemie, Pharma, Lebensmittel, Kunststoffe/Lacke, Farben, Waschmittel/Kosmetik und der medizinischen Technik. Zur Zeit vertritt die Firma Hans Rahn & Co ca. 60 ausländische Hersteller und beliefert über 300 Abnehmer im In- und Ausland. Mit 35 Mitarbeitern wurde 1979 ein Umsatz von 54 Mio. Franken erreicht. Zu den Zielsetzungen des Unternehmens für die 80er Jahre gehören in erster Linie Pflege und Ausbau des Schweizer Geschäftes, Expansion auf den internationalen Märkten sowie die Prüfung von Partnerschaften oder Beteiligungen an mittleren Fabrikationsunternehmen.

Sicherlich liegt der Erfolg der Firma Hans Rahn & Co nicht zuletzt auch darin, dass sie sich ihrer sozialen und menschlichen Verantwortung bewusst ist und sich ihr fortschrittliches Denken auch in dieser Hinsicht manifestiert.

### Mettler Thermoanalyse-Preis 1980 geht nach Berlin

Für besonders kreative Leistungen auf dem Gebiete der Thermoanalyse hatte die Mettler Instrumente AG in Greifensee den

«Mettler Thermal Analysis Award 1980» ausgesetzt. Am 7. Juli wurde der Preis anlässlich der 6. internationalen Konferenz für Thermoanalyse (ICTA) in Bayreuth Prof. Dr. *I. Lamprecht*, Institut für Biophysik an der Universität Berlin, überreicht. Seine experimentelle Tätigkeit konzentriert sich auf kalorimetrische Untersuchungen von Mikroorganismen (hauptsächlich Hefe), Blutzellen, Geweben, Kleintierlebewesen, usw. Der Preisträger hat über die verschiedensten Aspekte der biologischen Kalorimetrie etwa 70 Fachartikel veröffentlicht und zudem eine Reihe von Vorträgen zum Thema an nationalen und internationalen Seminarien gehalten.

### 75 Jahre Zentrallabor Coop Schweiz

Der Verband schweizerischer Konsumvereine (VSK), die heutige Coop Schweiz, eröffnete 1905 noch vor Verabschiedung des eidgenössischen Lebensmittelgesetzes ein eigenes Laboratorium. Um die Jahrhundertwende kamen nämlich noch grobe Lebensmittelfälschungen vor. Schon damals war es das oberste Ziel von Coop, den Konsumenten einwandfreie, hochwertige Waren anzubieten.

Aus dem damaligen Einmannbetrieb ist ein mit modernsten Apparaturen eingerichtetes

Zentrallaboratorium geworden, das heute 14 Personen beschäftigt. Das Hauptgewicht der Arbeit liegt auf der chemischen und bakteriologischen Eingangskontrolle sämtlicher Nahrungsmittel des Coop-Sortimentes. Zum Qualitätsvergleich werden aber auch Konkurrenzprodukte untersucht. Rückstandsanalysen werden vorgenommen, um herauszufinden, ob in Lebensmitteln die Toleranzgrenzen für Insektizide und Pestizide überschritten werden. Auch der Gehalt an Nitraten und toxischen Metallen wie Blei, Kadmium oder Quecksilber wird laufend geprüft. Bei

der Nährwertanalyse wird der Gehalt an Protein, Fett, Kohlehydraten, Mineralstoffen, Kilo-Kalorien und Kilo-Joules je 100 g festgestellt. Coop war eines der ersten Unternehmen, welche diese Angaben auf den Verpackungen aufdruckte. Tiefkühlprodukte, zum Teil auch Konserven, werden strengen Anbau- und Verarbeitungskontrollen unterworfen. Eine weitere Aufgabe des Zentrallabor ist die Untersuchung beanstandeter Waren, welche dem Konsumentendienst von den Kunden gemeldet werden.

Dem Zentrallabor sind auch weitere Labo-

ratorien in Coop-eigenen Produktionsbetrieben in fachtechnischer Hinsicht unterstellt. Im Schweizerischen Lebensmittelbuch, welches das Eidgenössische Gesundheitsamt herausgibt, findet man zahlreiche Untersuchungsmethoden, welche im Coop-Zentrallabor ausgearbeitet worden sind, denn hier wird auf dem Gebiet der Lebensmittelchemie ständig geforscht, und die Ergebnisse werden in Fachzeitschriften des In- und Auslandes veröffentlicht. Auch gelang die Entwicklung neuer Apparate und Geräte, welche heute in zahlreichen Laboratorien benutzt werden.

## Chemie-Wirtschaft

### Generalversammlung 1980 der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) in Flims, 19. Juni 1980

Die Ordentliche Generalversammlung 1980 des Dachverbandes der Schweizer Chemie, der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI), die am 19. Juni 1980 in Flims stattfand, war den heute höchst aktuellen Themen «Die kommenden Jahre: Eine Herausforderung für die Schweizer Chemie» und «Das Risiko der Produkthaftpflicht in der chemischen Industrie» gewidmet.

Dr. A. Hartmann, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) und Vizepräsident der F. Hoffmann-La Roche & Co AG, Basel, erklärte in seinem Präsidialreferat unter dem Titel «Die kommenden Jahre: Eine Herausforderung für die Schweizer Chemie», 1979 sei für die schweizerische chemische Industrie ein Jahr mit positiven und negativen Einflüssen gewesen. Die alles verunsichernden Währungsschwankungen hätten wieder einer Stabilität Platz gemacht, beim Erdöl und den Zwischenprodukten sei jedoch wieder ein gewichtiger Preisschub eingetreten.

Seit 1966, so erklärte Hartmann, hat die Schweiz im Verkehr mit dem Ausland ständig Ertragsbilanzüberschüsse, die auf rund 7-8 Mrd. Franken anstiegen, erzielt. 1979 ist dieser Überschuss auf die Hälfte zusammengesunken. Zudem zeigte er die Gefahr auf, dass die Schweiz 1980 mit einer negativen Ertragsbilanz abschliessen könnte und zum Ausgleich auf Kapitalimporte angewiesen sein könnte. Weiter müsste die Schweiz in den nächsten Jahren vielleicht dankbar sein, ein attraktiver Finanzplatz zu sein.

1979 habe sich, so fuhr der Präsident der SGCI fort, nach einigen schwierigen Jahren, die Lage der Schweizer Chemie erheblich verbessert. Der von der SGCI berechnete Umsatzindex erhöhte sich um 2,7%, der Produktionsindex um 4%. Trotz günstiger Absatzlage nahmen jedoch die Ex-

porte nur um 4% zu, während die Importe um 22% anstiegen und den traditionellen Aktivsaldo der Chemiehandelsbilanz auf 3,5 Mrd. Fr. absinken liessen.

Für 1980 (1. Quartal) sind die Resultate erfreulich. Umsatz +9%, Produktion +11%; Chemie-Ausfuhr +15%, Chemie-Einfuhr +36%. Damit lagen die von der Chemie im Aussenhandel erzielten Resultate trotzdem unter den gesamtwirtschaftlichen Resultaten.

Gefährlich wäre es, erklärte Hartmann, diese erfreulichen Zahlen auf das ganze Jahr 1980 zu extrapolieren, denn regelmässig zeigte sich in den letzten Jahren eine Reduktion im Laufe des folgenden Quartals. Sicherlich habe zu den guten Resultaten des ersten Quartals auch der gegenüber dem Dollar und der DM relativ schwache Franken beigetragen. Diese Währungsentwicklung ist jedoch seither vom Markt wieder korrigiert worden. Zudem dürfe nicht übersehen werden, dass von Chemiesektor zu Chemiesektor nicht unbedeutende Unterschiede beständen.

Trotz Verbesserung der Währungslage, leicht erhöhte Umsätze und Exporte sowie einer günstigen Kapazitätsauslastung brachte 1979 den meisten Chemiefirmen noch keine Verbesserung der Betriebsergebnisse, erläuterte Hartmann. Dies stehe im Gegensatz zu den Abschlüssen der meisten ausländischen Chemiefirmen, was zunächst an der Produktstruktur der Schweizer Chemie liege, wo der Anteil der chemischen Grund- und Zwischenprodukte, die entscheidende Verbesserungen gebracht haben, sehr gering sei. Weitere Gründe für diese Tatsache seien die höheren von der Schweizer Chemie bezahlten Preise für petrochemische und andere Grundstoffe, die relativ hohen Lohnkosten, die im Verhältnis zur ausländischen Chemie kleinen Fabrikationsmengen sowie die hohen Forschungs- und Entwicklungskosten.

Eine steigende Belastung in den letzten Jahren habe sich weiter durch die Investitionen im Bereiche Umweltschutz ergeben, die zu einem nicht unwesentlichen Teil auf behördliche Auflagen zurückzuführen seien.

Aber auch gewisse Standortnachteile wie hohe Transportkosten für Öl und die importierten Rohstoffe fielen mehr und mehr ins Gewicht.

Aus diesen Gründen, erklärte Hartmann, habe die schweizerische chemische Industrie nur als Herstellerin von hochveredelten Chemiespezialitäten eine Chance, in Zukunft erfolgreich zu bleiben. So werde die Chemie auch in Zukunft nicht darum herumkommen, in den kommenden Jahren beträchtliche Mittel für Forschung und Entwicklung bereitzustellen, um ihre weltweite Spitzenposition zu halten. Die Verwertung von Katalysatoren und Enzymen, die Biochemie und moderne Gentechniken eröffnen weitreichende Möglichkeiten. Im Vergleich mit dem Ausland seien die Forschungsausgaben in der Schweiz auf einem erfreulichen Niveau, man dürfe aber nicht übersehen, dass immer mehr und mehr Ausgaben für Forschung und Entwicklung in die Erfüllung behördlicher Auflagen gehe.

In diesem Zusammenhang ging der Präsident der SGCI einmal mehr auf das für die chemische Industrie äusserst bedeutungsvolle Umweltschutzgesetz ein, das vor der parlamentarischen Beratung steht. Von vitaler Wichtigkeit für die Chemie sei es, dass das in der Botschaft erwähnte Prinzip der Verhältnismässigkeit in den Grundlagen des Gesetzes verankert werde. Zudem sei bei dessen Anwendung auf die technischen und betrieblichen Möglichkeiten, aber auch auf die wirtschaftliche Tragbarkeit Rücksicht zu nehmen.

Schliesslich betonte Dr. Hartmann, dass es zu den Aufgaben der Gesellschaft und des Sekretariates gehöre, den Informationsstand der Behörden zu komplexen Fragen durch regelmässige Kontakte zu verbessern. Dazu gehöre auch das Unterfangen, das Bild der chemischen Industrie einer weiteren Öffentlichkeit deutlicher aufzuzeigen und, wo nötig, zu korrigieren. Denn die Chemie habe viel mehr zu bieten als dies die Behörden und der Mann auf der Strasse sich träumen liessen. Um dieses Ziel zu erreichen, hat die SGCI die Zahl

ihrer Veröffentlichungen erhöht und verständlicher gestaltet sowie eine Tonbildschau über die Schweizer Chemie produziert. Zudem bemühe sich der Dachverband durch informative Broschüren und Lehrveranstaltungen, über den Lehrkörper bei der Jugend und den Studenten das Berufsbild der in der chemischen Industrie Tätigen in das richtige Licht zu rücken.

#### *Das Risiko der Produkthaftpflicht in der Chemischen Industrie*

In seinem Referat über Produzentenhaftung in der Rechts- und Sozialordnung und deren weltweite Trends wies als erster Redner Dr. *Hans-Viggo von Hülsen*, Bereichsleiter Rechtswesen Ausland bei den Volkswagenwerken in Wolfsburg (BRD) einfühlend darauf hin, dass die Entwicklung im Laufe der Zeit zu einer sehr strengen Haftung für schuldhaft zugefügte Schäden geführt habe. Der Kläger müsse für einen Direktanspruch gegenüber dem Hersteller vier Voraussetzungen beweisen: Fehlerhaftigkeit des Produktes, Verursachung des Schadens durch den Produktfehler, Existenz des Fehlers seit dem Zeitpunkt, als das Produkt in Verkehr gebracht wurde sowie Verschulden des Herstellers für das Entstehen des Fehlers. Was den Fehlerbegriff angehe, fuhr von Hülsen fort, unterscheide man vier Kategorien: Der Hersteller fehler lasse sich relativ leicht nachweisen, weil das Produkt nicht den festgesetzten Spezifikationen entspreche. Über Konstruktionsfehler hingegen sei bereits schwieriger zu entscheiden; als wesentliches Kriterium habe sich dabei der Stand von Wissenschaft und Technik im Zeitpunkt, als das Produkt in Verkehr gebracht wurde, ergeben. Bei der dritten Kategorie, den Entwicklungsgefahren, hafte der Hersteller nicht, solange diese ihm unbekannt und auch bei Anwendung aller bekannten Prüfverfahren nicht entdeckt worden sind. In die letzte Fehlerkategorie fällt laut von Hülsen die Warnung vor unbekanntem Gefahren, die Produktbeobachtung sowie Instruktionsversehen.

Ereignen sich Produkthaftpflichtfälle, bei denen ein Verschulden nachgewiesen werden könne, führte von Hülsen weiter aus, bestehen nicht nur zivilrechtliche Haftpflicht, sondern auch Bestrafungsmöglichkeiten. Ganz allgemein sei im Zivilrecht Europas eine Verschärfungstendenz festzustellen. Grundsätzlich bildeten aber Produkthaftpflichtklagen in Europa – im Gegensatz zu den USA – immer noch eine Ausnahme, da vielfach die Kostenfolge gescheut werde. Die Rechtslage in den USA, fuhr der Referent fort, sei allerdings anders. Im Jahre 1963 habe ein Gerichtsentscheid festgelegt, dass es dem Einzelnen nicht zumutbar sei, die Folgen eines Produktfehlers zu tragen, wo doch der Hersteller die Möglichkeit habe, solche Risiken zu überwälzen. Das Gericht befand, dass der Hersteller wegen dieser «Umlagemöglichkeit» die Haftung zu tragen habe. Diese Überlegung habe sich sehr schnell ausge-

breitet und werde auch auf Konstruktionsfehler und Instruktionsversehen angewendet. Nach der Einführung der strikten Herstellerhaftung in den siebziger Jahren sei es zu einer wahren Prozesslawine und in deren Gefolge zu einer Prämienexplosion gekommen, führte von Hülsen weiter aus, deren Grund im Zusammenwirken der strikten Haftung mit den in der USA-Rechtsordnung herrschenden Rahmenbedingungen liege.

Millionenurteile und die darausfolgenden Prämien erhöhungen hätten in den USA bereits zu politischen Gegenbewegungen (Eingrenzungsgesetze) geführt. Allerdings werde es noch einige Jahre dauern, bis sich die angestrebten Rechtsänderungen auswirken werden. Ausser den USA kenne kein anderes Land diese strikte Haftung. In Japan z.B. entspreche die Rechtslage derjenigen Europas.

Die Rechtsbestrebungen der EG gingen hingegen jedoch erheblich über das geltende amerikanische Recht hinaus, ohne den dortigen Eingrenzungsbestrebungen Rechnung zu tragen. Von solchen Bestrebungen, gab der Referent abschliessend zu bedenken, wäre auch die schweizerische Industrie auf ihren europäischen Märkten betroffen. Es bestehe deshalb Anlass, die zahlreichen Bedenken geltend zu machen, solange der EG-Richtlinien-Entwurf noch in Diskussion sei.

Der zweite Tagesreferent, Dr. *Hans Nater*, Rechtsanwalt in Zürich, befasste sich mit der Stellung des Schweizer Produzenten, Exporteurs, Importeurs, Zulieferers usw. in der Produkthaftpflicht. In einem Modellfall (Ein Schweizer Exporteur liefert schadhafte Deckenplatten ins Ausland, die schliesslich über den Aufenthaltsräumen eines Hotels angebracht werden. Es häufen sich Anzeichen, dass gesundheitsschädliche Dämpfe aus den Deckenplatten austreten) zeigt er auf, dass der schweizerische Hersteller auf zwei Wegen angegriffen werden kann: indirekt auf vertraglichem Wege und direkt auf ausservertraglichem Wege.

In der Vertragsklage hänge die Haftbarmachung davon ab, erklärte Nater, ob die Regressklagen entlang der langen und sich über mehrere Länder erstreckenden Verteilerkette Erfolg haben. Häufig sei jedoch der vertragliche Weg aufwendig und wenig erfolgversprechend.

Weltweit vorherrschend sei die vom Endabnehmer und Dritten direkt gegen den Hersteller vorgetragene deliktische Produkthaftpflichtklage. Zwar könnten auf diese Weise nur Mängelfolgeschäden geltend gemacht werden. Viele Industrieländer, allen voran die USA, hätten jedoch die Haftungsgrundlagen drastisch verschärft und das Vorgehen des Geschädigten durch Beweishilfen wesentlich erleichtert.

Die Frage stellt sich, erläuterte Nater, besonders für die USA, ob der schweizerische Exporteur riskiert, sich nach den scharfen ausländischen Haftungsbestimmungen vor

den ausländischen Gerichten verantworten zu müssen. Davor sei er im allgemeinen nicht gefeit. Im Ergebnis führen die Ausführungen Naters dazu, dass jeder international tätige Hersteller damit rechnen müsse, vor dem nach amerikanischen Recht zuständigen Gericht verklagt zu werden. Der Schweizer Hersteller könne sich jedoch der Vollstreckung des amerikanischen Urteils in der Schweiz erfolgreich zur Wehr setzen, unter Berufung auf die verfassungsmässig geschützte Garantie des Wohnsitzrichters, sofern er sich nicht in den amerikanischen Prozess eingelassen oder die Zuständigkeit des amerikanischen Gerichtes betritten habe.

Zur Haftpflicht des Zulieferers, also z.B. des vorgeschalteten Farbherstellers, erklärte Nater, dass nach den meisten Rechtsordnungen und den beiden europäischen Reformvorhaben der Zulieferer nach den gleichen Grundsätzen haftet wie der Endhersteller.

Eine entscheidende Rolle, so erklärte der Referent weiter, spiele die Ordnung des Schadenausgleichs unter mehreren Haftpflichtigen, insbesondere dort, wo Hersteller und Händler für fehlerhafte Produkte ihrer Vormänner einstehen müssen. Im amerikanischen Recht haften alle Verkäufer gleich welcher Herstellungs- und Absatzstufe. Gemäss den Entwürfen der EG und des Europarates hafte neben den Herstellern aller Stufen, die Importeure sowie jene Personen, die sich als Hersteller ausgeben. Die Händler haften gemäss den europäischen Entwürfen nur subsidiär.

Wie immer die Regelung der Produkthaftpflicht auf europäischer Ebene im Verhältnis zwischen Konsument und Hersteller gemäss Nater ausgestaltet werde, sollte sie drei Postulate erfüllen: wettbewerbsneutral sein, Aussen- und Innenverhältnis synchronisieren und die Voraussetzungen schaffen, dass letztlich der Verursacher den Schaden trägt. Wie Dr. Nater zum Schluss ausführlich begründete, erfüllen weder die Richtlinie noch die Konvention diese Bedingungen.

Der dritte Tagesreferent, *Erwin C. Widmer*, Vizedirektor der H. Hoffmann-La Roche & Co AG, Basel, behandelte das Thema Produkthaftpflicht unter den Aspekten Erfassung, Reduktion und Verteilung des Risikos. Er wies einfühlend darauf hin, dass jeder Hersteller oder Verteiler mit Hilfe systematischer Analysen versuchen müsse, das unternehmerische Risiko in tragbarem Rahmen zu halten. Aufgrund eines Beispiels zeigte Widmer auf, dass die heutige Entwicklung nicht nur eine wesentliche Erhöhung der Versicherungskosten bedeute, sondern dass der Versicherer auch bedeutend detailliertere Auskünfte über potentielle Risiken benötige. Diese Risiko-Analysen fasse man unter dem Begriff Risk Management (RM) zusammen, das im wesentlichen aus drei Stufen bestehe: Erkennen der Gefahr, Vermindern der Gefahr und Überwälzen des Risikos.

Um diese Probleme zu bewältigen, bedürfte es v. a. einer objektiven Einschätzung des Betriebsgeschehens.

In erster Linie gelte es abzuklären, erläuterte Widmer weiter, wo die Risiken lägen. Dabei müsse analysiert werden, was produziert werde, für wen die Produkte bestimmt seien und womit produziert werde. Während die erste Frage leicht zu beantworten sei, ergäben sich bei der Erfassung der territorialen Streuung des Risikos – v. a. wegen der internationalen Wirtschaftsverflechtungen – Schwierigkeiten. Beim dritten Punkt, fuhr der Referent fort, gehe es darum zu prüfen, ob die Betriebseinrichtungen den behördlichen Vorschriften Genüge täten. Wer die betrieblichen Risiken erkannt habe, sei auf dem besten Weg, die zweite Stufe des RM, das Problem der Risikoverminderung zu lösen.

Laut Widmer knüpft diese Risikoverminderung an drei Punkten an: Produkt, Verteilung, Betrieb. Bei den Produkten gelte es zu prüfen, ob ihre Konzeption optimal sei, ob Verpackung und Gebrauchsanweisung in Ordnung seien und ob eine lückenlose Qualitätskontrolle bestehe. Was die Verteilung angehe, müsse abgeklärt werden, ob das Verteilsystem als ganzes optimal funktioniere. In betrieblicher Hinsicht gebe es wichtige Möglichkeiten der Schadenverminderung, wobei v. a. die verschiedenen Ausschlüsse in den Versicherungsbedingungen im Auge behalten werden müssen. Die schwerste Entscheidung im Rahmen solcher Überlegungen, hob Widmer hervor, liege u. U. im Rückzug problematischer Produkte, im bewussten Nicht-mehr-Beliefern einzelner Märkte oder in der Verlegung oder Schliessung von Betrieben.

Beim dritten Hauptpunkt im Risk Management, der Verteilung des Risikos müsse man erstens abklären, wieviel Deckung benötigt werde, zweitens was man versichern könne bzw. wolle und schliesslich was man nicht versichern könne, d. h. selber tragen müsse. Um Fragen wie diejenigen der Rückstellungen oder der Höhe der Selbstbehalte zu beantworten, müsse man vorerst zwischen dem (versicherbaren) Produkterisiko und dem (meist unversicherbaren) Unternehmerrisiko abgrenzen. Grundsätzlich seien nur Gefahrenbereiche versicherbar, die der Entscheidung der Vertragsparteien entzogen seien, erläuterte Widmer. Versicherer und Versicherungsnehmer seien bestrebt, für das Unternehmen die bestmöglichen Deckungsklauseln unter Einbezug von Selbstbehalten und bewusst eingegangener Eigenversicherung zu erarbeiten.

In seinem Referat über die Möglichkeiten der Versicherung des Produktheftpflichtrisikos erklärte *Willi Schürpf*, stellvertretender Direktor der «Zürich» Versicherungs-Gesellschaft, jedes Unternehmen laufe Gefahr, bei der Erreichung seiner wirtschaftlichen Ziele Störungen zu erfahren. Die Versicherung sei wohl die wichtigste Möglichkeit, solche schwer abschätzbaren

Risiken zu überwälzen und mögliche Belastungen durch budgetierbare Versicherungsprämien zu ersetzen.

Das Produktheftpflichtrisiko stelle vor allem deshalb grosse Probleme, da das Verhältnis zwischen der Höhe des Haftpflichtschadens und dem Wert des potentiell schadenstiftenden Produktes nicht im voraus bestimmbar sei. Deshalb nehme die Versicherung bei der optimalen Behandlung des Produktheftpflichtrisikos einen wesentlichen Platz ein.

In der Schweiz würden normalerweise das Anlagerisiko, das Betriebs- und das Produkterisiko zusammen in einer Police versichert, fuhr der Referent fort. Zwar sei die Produktheftpflicht in den Bedingungen der Schweizer Betriebshaftpflichtpolice nicht explizit erwähnt, dank deren weiten Formulierung umfasse sie aber die Deckung. Grundsätzlich seien zufällige, d. h. unerwartete und ungewollte Schäden gedeckt, namentlich Mangelfolgeschäden, während Gewährleistungsansprüche ausgeschlossen blieben. Die Deckung gelte ferner für Personen- und Sachschäden sowie daraus fliessende Vermögensfolgeschäden, nicht aber für reine Vermögensschäden. Zusätzlich könnten auch die Kosten von Schadenverhütungsmassnahmen, nicht jedoch Produkterückrufkosten versichert werden.

Schürpf zählte sodann die wichtigsten Faktoren auf, welche bei höheren Deckungssummen und Grossrisiken für die Risikannahme und die Prämiengestaltung von Bedeutung sind.

Er zeigte im weiteren auf, dass die Prämien für chemische Betriebe im europäischen Vergleich recht günstig sind und daher kein grosser Anreiz bestehe, sich im Ausland zu versichern. Zudem verlange das Bundesamt für Privatversicherung, dass Schweizer Risiken bei in der Schweiz konzessionierten Versicherungsgesellschaften versichert werden. Bei sehr hohen Versicherungssummen werde allerdings die Kapazität ausländischer Märkte herangezogen, wobei erst das sogenannte Layering (Aufteilung in Deckungsabschnitte) die Platzierung sehr grosser Haftpflichtdeckungssummen ermögliche. Schürpf wies darauf hin, dass die Tendenz zur Gefährdungshaftung schon vor deren formellen Einführung sukzessive fühlbar werde, wobei auch von entsprechenden Beschlüssen des Europarates und der EG eine gewisse Sogwirkung zu erwarten sei. Die Finanzierung der sich erhöhenden Schadenbelastung werde Prämienhöhungen bedingen, führte Schürpf weiter aus. Befürchtungen, dass die Einführung einer strengen Kausalhaftung zu einer Produktheftpflichtkrise amerikanischen Ausmasses führen könnte, hält Schürpf jedoch für übertrieben.

Exporte nach Ländern ausserhalb Westeuropas könnten durch Ausdehnung des geographischen Deckungsbereiches gedeckt werden, erläuterte Schürpf weiter. Für im Ausland gelegene Produktions-, Service-

und Vertriebsstätten werde meist der Abschluss einer lokalen Police verlangt. Die multinationalen Unternehmen, ergänzte Schürpf abschliessend, würden die Lösung ihrer weltweiten Haftpflichtprobleme mit Vorteil mittels eines koordinierten internationalen Haftpflichtprogramms suchen, das aus lokalen Grunddeckungen und einem entsprechenden zentralen Dachvertrag bestehe. IC

### Industriestatistik 1979: Die chemische Industrie der Schweiz hat 361 Betriebe und 62 200 Beschäftigte

Die vom Bundesamt für Statistik erhobene Industriestatistik stützt sich auf die jährlich im September durchgeführte Erhebung, die sämtliche den besonderen Vorschriften des Arbeitsgesetzes unterstellten industriellen Betriebe umfasst. Diese Untersuchung hat ergeben, dass 1979 in 8944 Betrieben total 678 179 Arbeitskräfte beschäftigt waren. Gegenüber den im September 1978 ermittelten Resultaten ist ein Rückgang von 5513 Arbeitskräften (– 0,8%) und ein Rückgang von 216 Betrieben (– 2,4%) zu verzeichnen.

Die chemische Industrie zählte 361 Betriebe, d. h. 4,0% der gesamten Industriebetriebe und 62 263 Beschäftigte, was 9,2% des Beschäftigtentotals in der Industrie entspricht. Von den 62 263 Beschäftigten waren 46 206 oder 74,2% Männer und 16 057 oder 25,8% Frauen; 45 230 Beschäftigte oder 72,6% waren Schweizer, 17 033 oder 27,4% waren Ausländer.

Ordnet man die chemische Industrie, die nach der Maschinen- und Metallindustrie mit 3085 Betrieben (34,5%) und 318 954 Beschäftigten (47,0%) den zweitwichtigsten Industriezweig der Schweiz darstellt, nach Betriebsgrösse, so hatten 1979 11 Betriebe 1 bis 5 Beschäftigte, 17 6 bis 9 Beschäftigte, 72 10 bis 19 Beschäftigte und 114 20 bis 29 Beschäftigte; 65 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

### OECD-Überblick über die Entwicklung der chemischen Industrie 1970/77

Die OECD (Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung) hat 1979 wieder einen rückblickenden Bericht über die Situation und Entwicklung der chemischen Industrie in den Mitgliedsländern veröffentlicht. Obwohl die Daten teilweise schon überholt sind (nur Daten bis 1977 sind im Bericht enthalten), erlauben sie dennoch einige interessante Vergleiche.

Im Zeitraum 1970 bis 1977 ist die Produktion der chemischen Industrie in den OECD-Ländern durchschnittlich um 5,5% angestiegen (europäischer Durchschnitt: 5,4%). Besonders grosse Zuwachsraten verzeichneten Spanien (+ 19,2%) und Belgien (+ 8,6%), während Dänemark (+ 1,6%), Schweden (+ 3,1%), Norwegen (+ 3,6%),

Grossbritannien (+ 3,6 %) sowie die Schweiz (+ 4,1 %) unter dem Durchschnitt lagen.

1977 hat der Umsatz der chemischen Industrie in den europäischen OECD-Staaten 132,4 Mrd. US \$ erreicht (inkl. Griechenland und Portugal, aber ohne die Schweiz). Das Preisniveau der Chemikalien ist im Jahre 1977 zwar weiterhin, aber weniger massiv als in früheren Jahren angestiegen. Den grössten Preisanstieg bei den chemischen Produkten verzeichneten im Zeitraum 1976/77 Grossbritannien (+ 15,5 %) und Finnland (+ 12,2 %); ausser diesen beiden Nationen lag kein weiteres Land noch über der 10 %-Grenze. Relativ stabil geblieben sind die Preise in Belgien (+ 0,1 %), während sich in der Schweiz (- 1,3 %), in Japan (- 0,1 %) und in der Bundesrepublik Deutschland (- 0,3 %) sogar leichte Preisrückgänge abzeichneten.

#### Chemie-Aussenhandel in den OECD-Staaten

Im Jahre 1977 haben die europäischen OECD-Länder für mehr als 40,5 Mrd. US \$ chemische Produkte importiert, wovon Waren im Werte von 37,7 Mrd. US \$ aus den OECD-Ländern stammten. Aus den EG-Staaten wurde für 28,3 Mrd. US \$ und aus den Vereinigten Staaten für 4,4 Mrd. US \$ importiert. Die Gesamtimporte aller OECD-

Staaten beliefen sich auf 52,5 Mrd. US \$. Im gleichen Jahr haben die Chemie-Exporte der europäischen OECD-Länder 50,5 Mrd. US \$ erreicht; davon gingen 36,9 Mrd. US \$ in die europäischen OECD-Staaten (inkl. aussereuropäische Mitglieder) chemische Produkte im Werte von 68,2 Mrd. US \$.

Durchschnittlich nahm die Chemikalienproduktion der OECD-Länder 1977 im Vergleich zum Vorjahr um + 4,9 % zu. Während die europäischen OECD-Staaten 1976 nach einem massiven Produktionsrückgang (1975: - 9,6 %) einen Zuwachs von 13,9 % verzeichnen konnten, betrug die entsprechende Zunahme für 1977 nur noch 2,5 % und lag damit unter dem OECD-Durchschnitt.

Die entsprechenden Zuwachsraten für die industrielle Produktion betragen 3,7 % für die gesamte OECD und 2,9 % für deren europäische Mitgliedstaaten. Damit lag die Zuwachsrate der Chemikalienproduktion in der gesamten OECD (+ 4,9 %) über derjenigen der gesamten industriellen Produktion (+ 3,7 %). Betrachtet man nur die europäischen OECD-Länder, so ist die industrielle Produktion (+ 2,9 %) hingegen leicht stärker angestiegen als die Chemikalienproduktion (+ 2,5 %). IC

#### Du Pont Umsatz in Europa übersteigt zwei Milliarden Dollar

Im Jahre 1979 stieg erstmals der Umsatz von Du Pont Produkten in Europa, dem Nahen Osten und Afrika auf über zwei Milliarden Dollar: der Reinerlös betrug 234 Millionen Dollar. Alle Geschäftsbereiche sowie die Tochtergesellschaften in zehn verschiedenen Ländern trugen durch ihre Umsatzsteigerungen zu diesem hervorragenden Ergebnis bei. Rapider Kostenanstieg - insbesondere bei Rohstoffen auf Erdölbasis und dem zur Herstellung von fotografischen Aufnahmematerialien benötigten Silber - schmälerte jedoch die

Gewinnspannen.

Dieser Rückblick auf das abgelaufene Jahr ist in «Du Pont Akzent 1979» enthalten, dem Jahresbericht über das Geschäftsergebnis von Du Pont in Europa, dem Nahen Osten und Afrika.

Die in dieser Region erzielten Leistungen waren mit 16 Prozent am weltweiten Unternehmensumsatz und mit 25 Prozent am gesamten Reinerlös beteiligt und lagen nach den Ergebnissen des Unternehmens auf dem amerikanischen Inlandsmarkt an zweiter Stelle.

In seinem Vorwort zum Jahresbericht stellt *W. Bass Watkins*, Vorsitzender des Verwaltungsrats von Du Pont de Nemours

International S.A., in Genf (Schweiz) fest, dass die Produktbereiche Chemikalien, Kunststoffe und Spezialerzeugnisse (CKS) einen bedeutenden Beitrag zu diesem verbesserten Geschäftsergebnis leisteten und 67 Prozent des Gesamtumsatzes ausmachten. Die restlichen 33 Prozent lieferten Textilfasern, die trotz starken Wettbewerbs bei Fasern für Massenartikel und erheblich gestiegenen Materialkosten einen weiteren Anstieg verzeichneten.

Innerhalb der im Jahresbericht enthaltenen Ländergruppe waren die Bundesrepublik Deutschland, Grossbritannien, Frankreich und Italien die stärksten Absatzmärkte für Du Pont Erzeugnisse. Der Umsatz ist jedoch auch in den sozialistischen Ländern, in Afrika und im Nahen Osten beachtlich gestiegen.

Am Jahresende 1979 erreichten die Gesamtinvestitionen 1,75 Milliarden Dollar, eine Zunahme von 22 Prozent gegenüber dem Vorjahr. Im nordirischen Maydown machte die Erweiterung der Produktionsanlagen für die Elasthanfaser «Lycra» gute Fortschritte, und die Umstellung auf ein wirtschaftlicheres Verfahren zur Herstellung des Synthesekautschuks Neoprene ist bereits abgeschlossen. Eine Kapazitätserweiterung für das Acetalhomopolymer «Delrin» wurde in Dordrecht (Niederlande) vollendet. In Cernay, Frankreich, wurde eine neue Anlage zur Herstellung des Fungizids «Curzate», in Betrieb genommen und in Besançon ein Grundstück für die Errichtung eines neuen Betriebes für Steckverbinder der «Berg Electronics» erworben.

Die Zahl der Mitarbeiter in Europa, dem Nahen Osten und Afrika stieg 1979 leicht an und betrug im Jahresdurchschnitt 12300. Trotz Inflation, höherer Materialkosten, verlangsamten Wirtschaftswachstums und politischer Unsicherheiten wird auch im Jahre 1980 ein anhaltendes Wachstum innerhalb der geografischen Region erwartet. Mehrere Geschäftsbereiche erwägen die Erweiterung ihrer Fertigungseinrichtungen, um die gestiegene Nachfrage zu befriedigen.

## 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

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

# Forschung, Wissenschaft

## Die Schwierigkeiten der Chemie \*

Jürg Rutschmann \*\*

SANDOZ AG, Postfach, CH-4002 Basel

### Abstract

Chemistry as a science, as a field of applied research, an industrial endeavour, and as a profession is increasingly confronted with a number of difficulties. From a science mainly concerned with its own chemical objectives, it has in the course of the last decades developed into a mature discipline largely involved in a multitude of interdisciplinary and specialized scientific and technological fields, in many of which the objectives are set by non-chemists. Some aspects and consequences of this situation are discussed in the following talk before the Basle Chemical Society on June 5th, 1980.

Die Chemie als Wissenschaft, als Gebiet der angewandten Forschung, als Industrie und als Beruf sieht sich gegenwärtig einer Anzahl von Schwierigkeiten gegenüber. Ich glaube, dass es sich lohnt, einigen dieser Probleme unseres Fachs in der heutigen Zeit etwas nachzugehen. Einigermassen klare Fragen und das ehrliche die Dinge-beim-Namen-nennen sind noch immer die ersten Voraussetzungen für Antworten und Lösungen gewesen.

Ich setze voraus, Sie gehen mit mir einig, dass die Chemie Schwierigkeiten hat, und zwar über diejenigen hinaus, die an Aktionärsversammlungen der Industrie und in der Wirtschaftspresse zur Sprache kommen, wie das globale Energie- und Rohstoffproblem, die Kosten und Preise, Inflation und Währung, Produktivität und Rentabilität. Ich meine heute die intimeren Probleme der Chemie in Forschung und Lehre an den Hochschulen, in der Industrieforschung und -entwicklung, der Innovation, der Chemie als Beruf. Ich meine aber auch die vielfältigen Probleme in der Auseinandersetzung zwischen Chemie und Öffentlichkeit, soweit sie einer Behandlung auf einigermaßen rationaler Basis zugänglich sind.

Alle diese internen und grenzüberschreitenden Fragen überschneiden sich gegenseitig, sind miteinander verflochten, potenzieren sich gelegentlich, bereiten Unbehagen im Innern und gefährden, ungelöst, letztlich die Funktion, die die Chemie in unserer Gesellschaft zu erfüllen hat. Diese letztere Aussage führt zur

\* Vortrag gehalten am 5. Juni 1980 vor der Basler Chemischen Gesellschaft.

\*\* Dr. Jürg Rutschmann, Direktor, Sandoz AG, Postfach, 4002 Basel.

2. *Prämisse* für das, was ich sagen möchte: meine Betrachtungen haben nur dann einen Sinn, wenn wir uns darüber einig sind

- dass die wissenschaftliche und industrielle Betätigung in der Chemie – grundsätzlich – positiv zu werten ist
- dass, allgemeiner, das Streben des Menschen nach Kenntnis der ihn umgebenden Natur und seiner selbst als gegeben und als legitim betrachtet wird
- dass die Anwendung solcher Kenntnisse zur erhofften Verbesserung seiner Lebensumstände nicht verneint wird
- dass es sich also lohnt, die Probleme zu sehen und sich Gedanken über ihre Gründe und wenn möglich Lösungen zu machen.

Damit möchte ich mich ausdrücklich von jenen Mini-Savonarolas distanzieren, die in Kolumnen und Gratisanzeigen – mit fragwürdiger Legitimation als Autoritäten ausgegeben – im Vorspann der Reklame für Konsumprodukte über die Übel des wissenschaftlich-technischen Fortschritts lamentieren, entweder das Rad der Geschichte in vermeintlich idyllischere Zeiten zurückdrehen wollen oder resigniert dem endgültigen und unvermeidlichen Untergang der Menschheit durch die Wissenschaft ins Auge blicken, die wahren, viel manifesteren Gefahren unserer Zeit aber verdrängen. Das zweite Millennium nähert sich ja passenderweise seinem Ende.

Auf einer unvergleichlich viel höheren Ebene, aber in ähnliche Richtung zielend, bewegt sich *Erwin Chargaff* in seinem sehr lesenswerten neuen Buch \*, wenn er, zwar nicht die Chemie im engeren Sinne anvisierend, z. B. schreibt:

«Zwei verhängnisvolle wissenschaftliche Entdeckungen haben mein Leben gezeichnet: erstens die Spaltung des Atoms, zweitens die Aufklärung der Chemie der Vererbung. In beiden Fällen geht es um die Miss-handlung eines Kerns: des Atomkerns, der Zellkerns. In beiden Fällen habe ich das Gefühl, dass die Wissenschaft eine Schranke überschritten hat, die sie hätte scheuen sollen.»

Ich verstehe die Gefühle Chargaffs nur allzugut. Doch

\* «Das Feuer des Heraklit», Verlag Klett-Cotta, 1979.

wenn wir uns seinen zwar geistreichen, aber unsagbar traurigen und pessimistischen Gedankengängen vollständig anschliessen wollten, wären wohl weitere Sorgen und Anstrengungen um eine Zukunft sowieso zwecklos. Lamentiert Chargaff nicht über Fakten, deren Eintreten auf keine vorstellbare Weise hätte verhindert werden können?

Wissenschaftliche Entdeckungen konnten noch nie dauernd unterdrückt werden, nicht einmal in Systemen, die für die Unterdrückung der freien Meinungsäusserung und der geistigen Betätigung ungleich besser ausgerüstet waren und sind als unsere westliche Gesellschaft.

Es gibt keine praktikable Alternative: wir müssen mit dem Fortschreiten von Wissenschaft und Technik leben in der Hoffnung, dass uns diese auch die Mittel in die Hand geben, damit verbundene Probleme beherrschen zu lernen. Dass dabei der soeben wieder von einer höchsten geistlichen Autorität erlassene Appell an Selbstverantwortung und -kontrolle des Wissenschaftlers alle Nachachtung verdient, ist, glaube ich, unbestritten.

Eine *dritte Vorbemerkung* noch: die Auswahl der Probleme und ihre Behandlung ist natürlich höchst subjektiv, durch die Person des Sprechenden, seine Ausbildung, seine Erfahrung, seine Interessen und die Zugehörigkeit zu seiner Generation geprägt. Meine Bemerkungen sind als Anstoss zur Diskussion gedacht.

Lassen Sie mich zuerst so unvoreingenommen wie möglich auf die Entwicklung der chemischen Wissenschaft an der Hochschule und in der Industrie, wie ich sie während meiner 40 Jahre als Chemiker miterlebt habe, eingehen; Jahre, die die Studienzeit während der Kriegsjahre, den ganzen unerhörten Aufschwung seit dem Kriege bis etwa 1970, aber auch die Zeit der zunehmenden Skepsis und Kritik der Wissenschaft und Technik gegenüber und die seither zunehmende Verknappung der früher stetig wachsenden Mittel einschliessen. Als ich das Studium 1945 abschloss, war die Chemie noch eine zwar grosse, aber überschaubare, selbst noch immense unerschlossene Gebiete enthaltende Insel im Ozean des Unbekannten. Andere benachbarte Inseln, z. B. die Physik, die Inselgruppe der Biologie, die Medizin und damit verbunden die physiologische Chemie oder Biochemie, der Archipel der technischen Wissenschaften z. B. lagen mehr oder weniger entfernt, waren deutlich sichtbar oder konnten, wenn man es wollte, gelegentlich im Dunst des Horizonts gesichtet werden. Zwischen einigen gab es mehr oder weniger solide Stege und Brücken, mit anderen wurde ein mehr oder weniger sporadischer Fährverkehr aufrechterhalten. Es war klar: man war Chemiker, Physiker, Zoologe, Mediziner oder allenfalls Biochemiker. Allerdings hatte die organische Chemie an der Hochschule und in der Industrie bereits seit geraumer Zeit die Inseln der Biologie und Biochemie nach Arbeitsthemen ausgebeutet, und die Naturstoff-

chemie war eines ihrer erfolgreichsten Tummelfelder geworden. Ihre Interessen waren aber trotz gelegentlicher Einsichten in die biologische, medizinische und damit auch wirtschaftliche Bedeutung der Projekte und Resultate überwiegend chemische. Die Chemie der Alkaloide, Vitamine, Steroide und Pflanzenfarbstoffe stand in voller Blüte. Die Isolierung der Stoffe war durch die Säulenchromatographie erleichtert worden, die Konstitutionsermittlung erfolgte durch chemischen Abbau, gelegentlich wurde in mühsamer Handarbeit ein UV-Spektrum zur Charakterisierung einer Substanz aufgenommen oder die Absorptionsbanden eines Farbstoffs im Sichtbaren beobachtet. Das Penicillin war isoliert und aufgeklärt. Auf der Insel physiologische Chemie waren die alkoholische Gärung, der Zitronensäurezyklus und die ersten Anhaltspunkte über die Rolle der Vitamine als Coenzyme bekannt geworden und die oxydative Phosphorylierung und das ATP wurden gegenüber auf der Chemie mit mildem, aber anerkennendem Interesse zur Kenntnis genommen. Einige hatten auch aufgehört, als *Avery* die Bedeutung des DNS als Trägersubstanz der Vererbung mitgeteilt hatte. Die anorganische Chemie lag etwas auf der Schattenseite unserer Insel.

Seither sind die Meere und Sunde zwischen den Inseln an vielen Stellen trockengelegt, viele neue Gebiete, Halbinseln und Landbrücken sind aufgetaucht und besiedelt worden, jede mit ihrem Souveränitätsanspruch, mit eigenem Namen (manchmal mehr als einem für dasselbe), eigener Sprache und eigener Presse. Zwar haben die Chemiker unendlich viel zur Entstehung dieser neuen Zwischenbereiche beigetragen, aber es ist nicht zu verkennen: ihre äusseren Grenzen zum Unbekannten liegen heute oft in fremden Bereichen. Der Chemiker muss Festkörperforscher, Molekulargenetiker, Genetic Engineer, Molekularpharmakologe, Ökologe werden, will er an den grossen offenen und modischen Grenzen des Wissens mitkämpfen und entdecken. Das angestammte Territorium bietet zwar noch immer unerhört viel an weissen Flecken, scheint aber durch die unabänderlichen Tatsachen des periodischen Systems stark vorparzelliert und begrenzt. Die Chemie ist eine reife Wissenschaft geworden, mit allen Vorteilen und Nachteilen der Reife: es wird reichlich geerntet, aber die Zukunft, das Abenteuer scheint vielen anderswo zu liegen.

Die Situation der Chemie im Spektrum der Wissenschaften, die ich mit diesem natürlich auf allen Beinen hinkenden geographischen Vergleich habe verdeutlichen wollen, hat Konsequenzen. Viele sagen zum Beispiel, sie sei eine Hilfswissenschaft geworden. Ohne dass das an den Tatsachen irgendetwas ändert, würde ich meinen, dass Ausdrücke wie Grundlagenwissenschaft, Partnerwissenschaft angemessener, wenigstens taktvoller wären. Die Chemie hat etwas Mühe mit dem eigenen Erfolg, mit den hohen Standards, die sie durch ihre eigene Leistung gesetzt hat – von der ppb-Analytik

bis zu den Wunderdingen der Strukturermittlung und Synthese. Die Leistungsfähigkeit wird von den Nichtchemikern in einer merkwürdigen Mischung von Unterschätzung der Schwierigkeiten und Überschätzung der Möglichkeiten als selbstverständlich hingenommen. Wenn einmal etwas nicht geht, ist die Enttäuschung über den offenbar nicht auf der Höhe befindlichen Chemiker nicht zu übersehen.

Reine Chemie, also Chemie im Hinblick auf *chemische* Fragestellungen, wird noch an einem Teil der chemischen Hochschulinstitute getrieben, in der Industrie eigentlich nur noch in der Verfahrensforschung und -entwicklung. Sonst ist chemische Forschung, ob an der Hochschule oder in der Industrie, Teil von interdisziplinären Strukturen mit entweder biologischen, medizinischen oder anwendungstechnischen Zielen. Umgekehrt kann gesagt werden, dass heute kaum mehr irgendein Zweig der Naturwissenschaften und der Technik ohne Beteiligung des Chemikers oder wenigstens seiner Methoden auskommt. Sogar die *scientia amabilissima*, die systematische oder Büchsenbotanik, braucht chemische Merkmale als taxonomische Kriterien, und die Verhaltensforschung am äussersten Rand der Naturwissenschaft hat nicht nur bei den Insekten, sondern bis in die Spitze des Tierreichs hinein die Bedeutung der Pheromone insbesondere beim Fortpflanzungsbenehmen erkannt.

So steht der Chemiker heute zwischen zwei Polen, dem Zwang zur Interdisziplinarität einerseits, der Notwendigkeit, seine Kenntnisse auf fremde Gebiete auszuweiten, um mindestens die Sprache der Partner zu verstehen; und andererseits dem Zwang zur Spezialisierung.

Welches sind die Folgen, die sich aus dieser Situation ergeben? Ich sehe vor allem drei Problemkomplexe, den der *Aus- und Weiterbildung*, den der *Organisationsstruktur von Forschungsgruppen* und den der *Kommunikation und Information*.

Zur Ausbildung:

Das Hochschulstudium der Chemie ist nach wie vor (und immer mehr) intellektuell und zeitlich anspruchsvoll. Neben der allgemeinen Fähigkeit zum wissenschaftlichen Denken und Handeln muss es solide mathematische, physikalische und physikochemische Grundlagen, ein umfangreiches Sachwissen (Strukturen, Reaktionen, Mechanismen) und ein ausreichendes Rüstzeug an experimentellen Techniken vermitteln. Neben diesen «musts» hat sicher nicht sehr viel weiteres, Biologie, Pharmakologie, Biochemie und technische Chemie (die ja heute eigene Studienrichtungen sind) Platz. Im allgemeinen wird also der Chemiker, der nach dem Abschluss ins Berufsleben tritt, zusätzliche Ausbildung brauchen, um den Ansprüchen des interdisziplinären Teamworks und der Spezialisierung gerecht zu werden. Diese Zusatzausbildung muss in den folgenden Jahren vertieft werden – ohne dass daneben das up-to-date-Halten des chemischen Wissens

und Könnens vernachlässigt wird. Denn interdisziplinäres Arbeiten setzt nach wie vor volle Leistungsfähigkeit als Chemiker voraus. Diese doppelte Aufgabe der ständigen Weiterbildung muss klar gesehen werden, denn ein allmähliches Abgleiten in die in der Regel «weichere», z. B. biologische Sphäre der Partnerschaft, z. B. durch überbetontes Applikationsdenken und unter übertriebenem Erfolgszwang, führt zu Monotonisierung und Qualitätsverlust der *chemischen* Arbeit.

Glücklicherweise hat es sich gezeigt, dass das Studium der Chemie in seinen verschiedenen Formen, wie es unsere Hochschulen vermitteln, eine optimale Ausgangsbasis für alle anschliessenden Zusatzausbildungen ist; d. h. der allgemein aber gründlich ausgebildete Chemiker ist flexibel und polyvalent, sehr gut vorbereitet, die von ihm selbst oder von den Notwendigkeiten seiner beruflichen Stellung verlangten Umstellungen und Richtungsänderungen vorzunehmen. Er kann mit einem Minimum an Zeit- und Reibungsverlust in die umgebenden Gebiete der Wissenschaften vordringen und unter Einsatz seiner chemischen Mittel nicht-chemische Ziele verfolgen.

Interdisziplinarität und Spezialisierung haben im Laufe der Zeit auch zu wesentlichen Veränderungen der Führungs- und Organisationsstruktur von Forschungs- und Entwicklungseinheiten geführt. Selbstverständlich und natürlicherweise macht jedes an einer gemeinsamen Aufgabe beteiligte Fach oder seine Vertreter einen mehr oder weniger ausgeprägten Führungsanspruch geltend. In der chemischen Industrie lag aus traditionellen Gründen vor Jahren die Führung in allen Sparten und den meisten Funktionen in den Händen von Chemikern. In der Pharmaforschung z. B., die damals weitgehend Naturstoffforschung war, also Isolierung, Charakterisierung und allenfalls Abwandlung von vorgegebenen Stoffen mit durch die Eigenschaften einer Droge vorbekannten Wirkungen, war die *Zielsetzung eine überwiegend chemische*. Mit dem Aufkommen der synthetischen Chemie und dem Eindringen der Forschung in die komplexen Probleme der körpereigenen Wirkstoffe nahm die Bedeutung der *pharmakologischen und therapeutischen Zielsetzung* und die Wichtigkeit der Analyse von Wirkungsspektren und -mechanismen stark zu. Damit und mit der gleichzeitigen Zunahme des quantitativen Anteils der Biologie verstärkte sich auch deren Führungsanspruch. Die Gewichte glichen sich aus oder kehrten sich um.

Wichtiger aber als das Problem des Primats der Fächer in der Führung ist die Frage, ob eine interdisziplinäre Organisation nach Fächern oder nach anwendungsbedingten Zielen bzw. Projekten strukturiert sein soll. Dieses Matrixproblem wurde während langer Zeit auf manche Art zu lösen oder wenigstens zu übertünchen versucht. Keine der Lösungen war voll befriedigend, weil eine von Nachteilen freie Lösung, vor allem aus menschlichen Gründen, einfach unmöglich ist.

Heute werden unter dem Druck des sinkenden Nutzen/

Aufwand-Verhältnisses der Forschung projektorientierte Strukturen als effizienter betrachtet, hoffentlich – uns allen zum Wohle – mit Erfolg. Für die Chemiker (wie übrigens für die Vertreter der andern Fächer auch) ergeben sich in solchen Strukturen aber einige neue Probleme der Kommunikation, des Informations- und Erfahrungsaustausches, der fachlichen Weiterbildung und hinsichtlich des Aufbaus von Spezialgebieten chemischen Wissens über die Projektgrenzen hinaus. Ich zweifle nicht daran, dass unsere Kollegen, die sich in solchen Situationen befinden, Mittel und Wege finden werden, wo nötig informelle Strukturen aufzubauen, die diese Schwierigkeiten und die Gefahr einer Fragmentierung der Chemie meistern können.

Abgesehen von diesen speziellen, organisatorisch bedingten Problemen haben Interdisziplinarität und Spezialisierung tiefgreifende Auswirkungen auf das Gebiet der Information und Kommunikation. Zusammen mit der Tatsache, dass sich das Gesamtvolumen der irgendwie zu verarbeitenden wissenschaftlich-technischen Information gewaltig vergrößert hat, haben diese beiden Phänomene die Anzahl der Publikationsorgane explodieren lassen. Jedes neue Zwischengebiet hat seine eigenen, im Spektrum immer engeren Zeitschriften und innerhalb der traditionellen Disziplinen ist die Tendenz zum Separatismus der Spezialisten nicht weniger ausgeprägt. Der Konsument, will er überhaupt noch Zeit zu eigener Arbeit finden, hat keine Wahl als sich zu beschränken, d.h. viel über immer weniger zu lesen oder immer weniger über viel. Trotz aller Hilfe durch die computerisierte Informationsverarbeitung kommt einem die uralte Geschichte vom Turmbau zu Babel in den Sinn. Manche, vor allem jene, die an der Front des wissenschaftlichen Konkurrenzkampfes stehen, sind dazu übergegangen, die schriftliche Publikation nur noch als Beleg für Geleistetes zu benutzen, die aktuelle, für die Arbeit benötigte Information über den neuesten Stand der Technik aber direkt vom Kollegen/Konkurrenten einzutauschen. Diesem Bedürfnis u.a. dient der hektische Jahrmarktsbetrieb der Symposien, Tagungen, Kongresse mit seinem Verschleiss an Zeit und Kraft, seinem Zwang, überall dabei zu sein: man könnte ja etwas verpassen.

Sicher müssen allmählich neue Formen der Publikation und Dokumentation gefunden werden, um die Flut, die Zersplitterung und die Verzögerung bei der Übermittlung unter Kontrolle zu bringen. Ganz sicher aber muss an die Selbstdisziplin der Wissenschaftler appelliert werden, etwa wie beim Verkehr oder Energieverbrauch. Es könnte ohne Verlust weniger und kürzer, aber besser publiziert werden. Mehrfachveröffentlichungen, das Aufblasen irrelevanter Nichtigkeiten, fast unverarbeitete Datenhaufen wären zu meiden. Das heisst aber, dass dem *qualitativen* Gesichtspunkt gegenüber Zahl und Volumen von Publikationen als Leistungsausweis wieder mehr Gewicht zugemessen würde. – Fromme Wünsche?

Lassen Sie mich jetzt kurz auf einige der Schwierigkeiten eingehen, die das Verhältnis der Chemie zu ihrer Umwelt, der Öffentlichkeit betreffen. Es ist uns allen bekannt und bewusst, dass die chemische Industrie weltweit im Verlauf ihrer langen und erfolgreichen Geschichte immer wieder Fehler gemacht hat und wahrscheinlich auch weiterhin machen wird; ebenso, dass es einige schwere Betriebsunfälle gegeben hat und dass niemand solche in der Zukunft mit absoluter Sicherheit ausschliessen kann. Wir müssen leider auch zugeben, dass einige der Fehler zutreffender als bewusste Vergehen zu bezeichnen sind und einige der Unfälle durch grobe Fahrlässigkeit bedingt waren und somit hätten vermieden werden können. Niemand wird Öffentlichkeit und Behörden das Recht abstreiten, sich soweit als möglich vor solchen Pannen und Missbräuchen zu schützen.

Massnahmen, die in einigen Ländern in Verfolgung dieses legitimen Anliegens getroffen worden sind und in beschleunigtem Rhythmus weiter getroffen werden, sind aber zum Teil grotesk übertrieben, unverhältnismässig und unvernünftig und gefährden die Funktionsfähigkeit der Industrie aufs schwerste; da sie in letzter Zeit von berufener Seite mehrfach dargelegt worden sind, möchte ich mich mit diesen Aspekten der Problematik hier nicht weiter befassen.

Mir geht es auch hier wieder um die Frage der Kommunikation, Information und die tieferen Gründe des offenbar gespannten Verhältnisses zwischen Wissenschaft, Technik und insbesondere Chemie und der Öffentlichkeit.

Wer aber ist diese Öffentlichkeit?

Sie besteht im Prinzip aus drei Teilen oder Schichten: der wichtigste Teil ist die grosse Mehrheit der Bevölkerung, der sogenannte einfache Mann (und die einfache Frau) auf der Strasse, die in der Rolle des Arbeitnehmers, des Konsumenten und des Stimmbürgers auftreten. Wir gehören alle mit mindestens einem Teil unseres Wesens zu dieser Schicht.

Die zweite Schicht ist die ausserordentlich vielgestaltige, aber viel dünnere derjenigen Leute, die in irgendeiner Weise eine aktive Rolle entfalten, Initiative ergreifen und durch ihre Aktivitäten auf die Grundschicht einwirken. Dazu gehören die grossen und die kleinen Unternehmer, die Kader aller Art (vom Kern einer Pressure group bis zum bezahlten Manager), die Lehrer aller Art, die Politiker aller Schattierungen, vom erklärten Umstürzler über die sogenannten Progressiven bis zu den linken und rechten Traditionellen. Und schliesslich haben wir als dritte Schicht die Behörden und die Beamten, die dazu gewählt oder angestellt sind, durchzuführen, was aus dem Wechselspiel zwischen den beiden andern Schichten als politischer Wille des Volkes resultiert.

Die Chemiker sind über diese drei Schichten ungleichmässig verstreut, aber überall sind es wenige. Umso gewaltiger ist die Rolle, die ihre Wissenschaft vor allem

über die Industrie mit ihren Produkten und als Wirtschaftsfaktor spielt.

Die Chemie ist im Bewusstsein der Öffentlichkeit fast ausschliesslich *die chemische Industrie*. Sie ist *nicht* bewusst die materielle Grundlage des biologischen und zivilisierten Lebens und sie ist *nicht* bewusst repräsentiert in der Unzahl von Gegenständen und Produkten, die täglich mit grösster Selbstverständlichkeit konsumiert und gebraucht werden wie das saubere Wasser aus der Leitung und der konstante Strom aus der Steckdose. Die Chemie, also die chemische Industrie, ist für allzuviele ein isolierter, unsympathischer, bedrohlicher, reicher und stinkender Koloss, auf dem man – wann immer möglich – glaubt herumhacken zu können, ohne dass es für einen selbst Folgen hat. Diese Haltung, deren indirekte Konsequenzen via die politischen Mechanismen und die daraus resultierenden Gesetze, Vorschriften, Auflagen und Kosten uns bedrängen, hat, glaube ich, drei Gründe:

- die inhärente Schwierigkeit der Chemie als Wissensgebiet und die dadurch mitbedingte rudimentäre chemische Bildung der Allgemeinheit in allen drei Schichten
- das Fehlverhalten der Chemiker und der Industrie gegenüber der Öffentlichkeit bezüglich Information und Kommunikation
- das opportunistische, verantwortungslose und – bewusst oder unbewusst – destruktive Verhalten von einzelnen Repräsentanten der zweiten Schicht, insbesondere von gewissen Gestalten und Gruppen der «Politszene» und der «Medienlandschaft».

*Zum ersten:* Die Grundtatsachen des atomaren und molekularen Aufbaus der Materie, der verschiedenen Kategorien stofflicher Umwandlungen, die Skala der Mengen, Dimensionen, Konzentrationen und Geschwindigkeiten, die Formelsprache und Strukturmodelle sind dem Chemiker durch jahrelanges Lernen und ständigen Umgang vertraut und selbstverständlich. Er überlegt sich meist nicht, wie weit diese Begriffe und Vorstellungen für den chemischen Laien von dessen gewöhnlicher Erfahrungswelt entfernt und wie schwer verständlich sie deshalb sind.

Dieselben Schwierigkeiten der Mitteilung chemischer Dinge gelten für den Unterricht, der so oft sogar an der Mittelschule zu keinem weiteren bleibenden Eindruck von der Chemie führt, als dass sie knallt und stinkt. Dabei scheint es doch heute für alle am gesellschaftlichen und politischen Entscheidungsprozess Teilhabenden ganz einfach unabdingbar, einen Begriff von den Hauptsätzen der Energielehre und den Grundtatsachen der Chemie (und auch der Biologie) zu haben. Allzuviele, auch in verantwortlicher Stellung, glauben diesbezüglich sozusagen noch an den Storch, und das Perpetuum mobile wird täglich in vielerlei Gestalt neu erfunden, erwartet oder gefordert.

Wirken wir also darauf hin, dass mehr und besser als bisher besonders an den Mittelschulen das Basiswissen

der wichtigsten physikalischen und chemischen (und biologischen) Fakten nicht als Vorauswissen für die Hochschule, sondern als essentieller Teil der Allgemeinbildung für die zukünftigen Wirtschaftler und Politiker, Juristen, Lehrer und Geisteswissenschaftler vermittelt wird. Ein solcher Unterricht sollte, damit er zu unverlierbaren Eindrücken führt, nicht in falschem Akademismus hochgestochen, mit unverständlichen und unverständenen Vorstellungen agierend, nicht abschreckend formalistisch, sondern auf das Wesentliche ausgerichtet, einfach und anschaulich sein.

Ähnliche Kriterien gelten – *mutatis mutandis* – auch für das Gespräch zwischen Chemie und Öffentlichkeit. Trotz vieler, zum Teil ausgezeichneter Ansätze ist hier noch viel zu tun. Wir haben wirklich keinen Grund zur Geheimniskrämerei und dürfen selbstbewusst auf die Leistungen unserer Wissenschaft und Industrie hinweisen. Wir müssen aber auch dort, wo es um potentielle Gefahren, Risiken oder Unannehmlichkeiten geht, ehrlich zu den Tatsachen stehen und unsere Seite der *cost/benefit*-Betrachtung darstellen.

Was schliesslich die Politiker und die Medienleute betrifft, habe ich keine Hoffnung, diejenigen unter ihnen, die am lebenden Objekt der Chemie ihre sogenannten gesellschaftskritischen, systemverändernden oder schlicht sensationslüsternen Neigungen ausleben wollen, für einen konstruktiven Dialog zu gewinnen. Sie werden weiterhin durch Hochspielen von Halbwahrheiten, Übertreiben von aus dem Zusammenhang gerissenen Einzeltatsachen und durch Vorgaukeln der Utopie einer risikofreien Gesellschaft die Bevölkerung verunsichern oder für ihre politischen Zwecke einzuspannen versuchen. Geben wir ihnen so wenig wie möglich konkrete Ansatzpunkte für ihre Attacken und gleichzeitig dem kritischen, aber objektiven Politiker und Journalisten Gelegenheit zu sachlicher und nützlicher Diskussion.

Eine Konsequenz der gegenwärtigen Unpopularität der Chemie ist als besondere Sorge zu erwähnen. Zusammen mit anderen, zum Teil schon behandelten Faktoren trägt das verzerrte Image der Chemie dazu bei, dass die Zahl der Chemiestudierenden empfindlich zurückgegangen ist. Bei allem Verständnis für die Vorliebe für die Biologie, um nur die gegenwärtige Lieblingswahl in den Naturwissenschaften zu erwähnen, muss doch im Interesse der Jugend vor den Folgen unausgewogener und auf unrealistischen Vorstellungen beruhender Entwicklungen bei der Studienwahl gewarnt werden. Das Chemiestudium erschliesst demgegenüber ein breitgefächertes berufliches Spektrum mit nach wie vor ausserordentlich vielen interessanten Möglichkeiten, die – so hoffe ich – auch wieder vermehrt genutzt werden.

Ich bin damit gegen den Schluss nochmals zur Chemie als Beruf und als Gebiet wissenschaftlicher und angewandter Forschung gekommen. Die behandelten chemie-internen Faktoren, besonders aber die schwe-

ren Folgen der Entwicklung im Verhältnis Chemie-Öffentlichkeit-Behörde haben zu einem sinkenden Nutzen/Kosten-Verhältnis, einer Verlangsamung der Innovation durch die industrielle chemische Forschung allgemein und die Pharmaforschung insbesondere geführt. Wissenschaftsinhärente Faktoren spielen mit. Man hat gelegentlich den Eindruck, das auf den vorhandenen Fundamenten Aufzubauende sei weitgehend verwirklicht, neue tragfähige Grundlagen müssten gefunden werden, um wieder eine Basis für neues Bauen zu haben; das Leichte sei getan, es bleibe das Schwierige. Auf manchen Gebieten besteht auch das Gefühl einer Sättigung von der Bedürfnisseite her.

Diese Gefühle sind vielleicht nicht ganz unangebracht, aber sie müssen überwunden werden. Es ist *soviel* zu tun, in der reinen Chemie wie in der Chemie als Partnerwissenschaft. Denken Sie an die Gebiete Ernährung, die Materialwissenschaften (vor allem für den Energiesektor), die nach wie vor offenen Probleme der Gesundheit, auf denen neue chemische Leistungen und Beiträge nötig, lebensnotwendig sind.

Lassen wir uns somit die Freude an der Chemie und das Bewusstsein, dass wir in unseren vielen chemischen oder *auch*-chemischen Berufen etwas Wesentliches tun, nicht vermiesen. Für die meisten der Probleme, die ich angeschnitten habe, gibt es zwar keine generellen Lö-

sungsrezepte. Lösungen müssen dort gesucht und gefunden werden, wo die Schwierigkeiten auftreten. Das heisst vor allem:

- jeder von uns muss erkennen, dass seine Aus- und Weiterbildung nie aufhört, dass berufliche Flexibilität, die ständige Bereitschaft, Neues zu tun, heute zu unserem Beruf gehört
- jeder von uns muss dazu beitragen, dass die Probleme der effizienten Zusammenarbeit in mehrdimensionalen, interdisziplinären akademischen und industriellen Strukturen im Dienste der übergeordneten Zielsetzungen überwunden werden
- und schliesslich: jeder von uns muss dazu beitragen, dass die realen und die fiktiven Probleme zwischen Wissenschaft, Technik und Industrie und der Öffentlichkeit, dem Staat, sich nicht weiter vertiefen, damit unsere Gesellschaft und unsere Zivilisation, die nun einmal in Gottesnamen und *Gottseidank* eine wesentlich naturwissenschaftlich, technisch und industriell begründete ist, nicht schweren Schaden leide.

Es gibt leider genug andere reale Möglichkeiten für ihren Niedergang und ihre Zerstörung, doch die liegen entweder ausserhalb unserer Einflussnahme oder wenigstens – und zum Glück – ausserhalb meines heutigen Themas.

## Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

### History of Chemistry

#### Studies on Gadolinium in Geneva since its Discovery by *Marignac* in 1880\*

Christian K. Jørgensen

Département de Chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève, 30 Quai Ansermet, CH-1211 Genève.

##### Abstract

Hundred years ago, *Marignac* characterized the new element gadolinium in its oxide. Many chemists and physicists at the University of Geneva have worked on the optical and magnetic properties of metallic gadolinium, its alloys, compounds and diluted Gd(III) substituted on various sites in crystals and glasses. Their results of investigating absorption, luminescence and photo-electron spectra, as well as paramagnetic resonance, are put in a context of contemporary studies elsewhere, and the theoretical interpretation and its implications are shortly discussed.

Two years ago, the discovery of ytterbium by *Marignac* in 1878 was commemorated in this journal [1]. The following year, the centenary of Ecole de Chimie and its building (used for 92 years) in Boulevard des Philosophes was celebrated [2] and in a paper on the early history of chemistry in Geneva, a photo of *Marignac* was included [3]. Though *Marignac* retired (for health reasons) 1878 from the post as professor at the Academy (since 1876 University) of Geneva, he had occupied since 1841, he discovered in 1880 his second rare earth [4] by careful recrystallization of the potassium double sulphates  $K_3Ln(SO_4)_3$ . This technique is tedious because the salt at each fractionation has to be decomposed by KOH to  $Ln(OH)_3$  to be filtered off. The determination of atomic weights, in which *Marignac* was one of the two or three greatest experts [2, 5, 6] was perturbed by the presence of variable amounts of yttrium (89) in this region of the fractionation according to ionic radii, whereas it had been very useful in characterizing ytterbium (172) and erbium (168). It may be noted that *Marignac* [6] gives the weight of the oxide containing 16 g oxygen, e. g. 128 corresponds to the atomic weight 168. The least soluble double sulphates contain a mixture of neodymium and the adjacent elements (such as samarium discovered by *Lecoq de Boisbaudran* 1879) but an intermediate fraction (solubility between 5 and 10 g/l saturated  $K_2SO_4$ ) had a well-defined atomic weight 157.2 (present value for gadolinium 157.25) and formed a colourless oxide. The subsequent, more soluble sulphate fractions contain mixtures of yttrium, dysprosium and terbium.

\* Received 4 July 1980.

*Marignac* did not want [4] to suggest a definite name for his new element, but called it provisionally  $Y\alpha$ , the first member of the closely similar yttrium group. In 1886, *Lecoq de Boisbaudran* (who also isolated gallium in 1875) took up the study of the rare earths chemically related to yttria, and confirmed *Marignac*'s findings, and suggested the name *gadolinium* (which was accepted [5] by *Marignac*). Before 1944, it was not the custom to name elements after famous scientists (such as the synthetic transamericium elements with  $Z = 96$  and 99 to 105) and the name really went into chemistry via the mineral gadolinite ( $Ln_2Be_2FeSi_2O_{10}$ ) containing both beryllate and silicate anions, which got its name after the Finnish chemist *Johan Gadolin* who in 1794 extracted from it an oxide mixture ("rare earth") having  $Y_2O_3$  as the major constituent (these studies were continued [7] mainly by *Berzelius* and *Mosander*). By the same token, samarium derives its name from the mineral samarskite (discovered by a Russian colonel) and used by *Marignac* [4, 6].

Though gadolinium salts do not show any absorption bands in the visible (in contrast to the 9 other lanthanides from praseodymium to thulium), *Urbain* [8] showed in 1905 that a group of very narrow bands start in the ultra-violet at  $32200\text{ cm}^{-1}$  (311 nm). In the aqua ion, the strongest transitions [9] occurring between  $35930$  and  $36710\text{ cm}^{-1}$  go to the six  $J$ -levels of  $^6I$ , whereas the lowest level is  $^6P_{7/2}$  (described to a good approximation by the quantum numbers appropriate for the spherical symmetry of monatomic entities  $S = 5/2$ ,  $L = 1$  and  $J = 7/2$ ) and most frequently fluorescent. It is known from the Sm(III), Eu(III), Tb(III) and Dy(III) aqua ions [10–12] that the life-time of their fluorescent level in the visible increases by a factor 26, 54, 12 and 18, respectively, when going to deuterium oxide from ordinary water. This exemplifies the much stronger non-radiative desexcitation due to O–H stretching frequencies, which are  $\sqrt{2}$  times those of O–D. There is a general exponential decrease of the probability of non-radiative decay as a function of the number of phonons (vibrational quanta) bridging the excited state and the groundstate [13]. *Haas* and

Stein [14] found a fluorescent quantum yield only 1.7 times higher of Gd(III) in D<sub>2</sub>O than in H<sub>2</sub>O showing that the observed half-life (close to 2 msec) is not much below the radiative half-life according to *Einstein's* formula from 1917. Accordingly, many vitreous materials [13, 15] show intense narrow-band fluorescence from <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub> and it is conceivable [15, 16] that *four-level lasers* can be constructed, based on the anti-ferromagnetic coupling of Gd(III) through bridging oxide anions to other paramagnetic species (with positive *S*) or on simultaneous excitation (to the extent to 10000 cm<sup>-1</sup>) of Yb(III), the other element discovered by Marignac.

The groundstate (with *S* = *J* = 7/2 and *L* zero) is situated 168 *D*/13 below the barycentre of the 3432 states (forming 327 *J*-levels) of the electron configuration [54] 4f<sup>7</sup>. Here, *D* is the parameter of *spin-pairing energy* [17, 18] and the groundstate is about 85000 cm<sup>-1</sup> (or 10.5 eV) below this barycentre. It seems that the small irregularities of complex formation constants (as a function of *Z*) at Gd(III) can be ascribed [19, 20] to *D* being a few tenths of a percent smaller (due to the nephelauxetic effect [17]) in complexes compared with the less covalent aqua ions. The "ligand field" effects acting on the (2*J* + 1) states of a given *J*-level are far too weak to provide an explanation.

The 8 states of the lowest *J*-level can, at most, separate into 4 *Kramers* doublets. Since the *Pauli*-self-conjugate half-filled 4f shell has very severe constraints on the "ligand field" splitting [21, 22], their total spreading of energy is only 0.2 to 2 cm<sup>-1</sup> and not the hundred times higher values characterizing the other trivalent lanthanides. A corollary is that very fine details of the *electron paramagnetic resonance spectrum* can be studied, including the tiny decrease of the gyromagnetic factor *g* from the *Schwinger* value 2.0023. It is possible to detect the sharp lines in spin resonance spectra of very low concentrations of Gd(III) and investigate their differing sites, e.g. in fluorite-type crystals [23–25] including adjacent defects. The results for Gd(III) in anti-fluorite Na<sub>2</sub>S [26] and in the tetragonal [27] crystals MFX (where M = calcium, strontium, barium or lead, and X = chlorine or bromine) show unexpected effects of chemical bonding, which are quite incompatible with an electrostatic "ligand field" model. This situation is extreme, when gadolinium is incorporated in palladium [28, 29], in gold [30] and in rhodium-palladium and palladium-silver alloys [31] as well as in the cubic crystals of the stoichiometric alloy LaAl<sub>2</sub> [32]. Paramagnetic resonance has also been detected of 4f<sup>11</sup> erbium(III) in palladium [33]. Such measurements are of interest for studying local magnetic fields and superconducting metals. This is particularly true for the superconducting *Chevre* phases such as Ln<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> and Ln<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> [34–37]. Recently, new results were obtained for gadolinium in platinum [38]. The

subject of electron spin resonance of lanthanides in metallic samples has been reviewed [39, 40].

The *Curie-Langevin* paramagnetic behaviour of Gd(III) salts has technological importance for *cryogenics* in the millikelvin range, where a sample such as Gd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O [41] is cooled in a strong magnetic field with liquid helium, the thermal contact interrupted, and the magnetic field turned off, with the result that nearly all the remaining heat content is used to disorder the magnetic moments and increase the entropy. This technique has made it possible [42] to study the many fascinating properties of liquid helium 3 and 4, obeying *Fermi-Dirac* and *Bose-Einstein* statistics, respectively. One of the most remarkable properties of metallic gadolinium is that it is *ferromagnetic* up to a Curie temperature 293 K (just at room temperature). This is much lower than nickel, cobalt and iron, but higher than of terbium (220 K) and of dysprosium and other lanthanides. Non-metallic gadolinium compounds all contain Gd(III), it can be deduced from the spin-pairing energy theory [17, 18, 43, 44] that neither Gd(II) nor Gd(IV) would be feasible. Stoichiometric metallic compounds such as the CsCl-type GdZn and GdMg, the NaCl-type GdS, or GdI<sub>2</sub> or Gd<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> have magnetic properties indicating Gd(III) whereas the conduction electrons may perhaps have pronounced 5d or 6s character. The *I*\* (ionization energies relative to the Fermi level) measured by *photo-electron spectra* [45, 46] correspond to ionization forming the lowest term <sup>7</sup>F of 4f<sup>6</sup> and are 8.0 eV the metallic element, 9.1 eV for GdSb and 8.9 eV in GdS (to be compared with 2.0 eV for Sb5p and 4 eV for S3p) whereas *I* relative to vacuo all are about 3 eV higher. *I'* (corrected for charge-compensating effects) is 14.1 eV for Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 15.5 eV for GdF<sub>3</sub>. Not only are these ionization energies much higher than of the conduction electrons in the metallic samples, but also of 4f<sup>7</sup> compared with the loosest bound orbitals of the other atoms in the compounds. This creates a certain paradox [46–48] in the description of weakly covalent bonding, where the important parameter is (the much lower) electron affinity of the partly filled shell. As first shown by comparison [49] of EuS with GdS, the isoelectronic Eu(II) have *I*(4f) some 7 eV lower than Gd(III) under equal circumstances, and Tb(IV) in oxides 10 eV higher than Gd(III). This is the major reason [18, 44] for an almost invariant oxidation state in the lanthanides. Whereas the photo-electron spectrum of Gd(III) shows only one 4f signal, the ionization 4f<sup>8</sup> → 4f<sup>7</sup> of Tb(III) corresponds to four signals due to formation of <sup>8</sup>S, <sup>6</sup>I, <sup>6</sup>G and <sup>6</sup>H [45, 46, 50] and comparison with the known terms [9] of Gd(III) and the expected increase (20 percent) of the term distances from Gd<sup>+3</sup> to Tb<sup>+4</sup> allows the surprisingly high nephelauxetic ratio β = 0.93 to be evaluated [18, 46] for metallic terbium and TbSb. Unfortunately, the *atomic spectrum* of gaseous Gd<sup>+3</sup> is only known in a very fragmentary way. However,

there is little doubt that  $\beta$  of the Gd(III) aqua ion is somewhere between 0.98 and 0.99. The groundstate of the gaseous gadolinium atom  ${}^9D_2$ , belongs to [54]  $4f^75d6s^2$  and not (like 11 among the neutral lanthanide atoms) to [54]  $4f^96s^2$ . This atom [51] has the rather unique property of showing well-characterized terms with  $S = 5$ , such as even  ${}^{11}F$ ,  ${}^{11}D$  and  ${}^{11}P$  belonging to [54]  $4f^75d6s6p$  and odd  ${}^{11}F$  and  ${}^{11}P$  belonging to [54]  $4f^75d^26s$ . The general tendency of the lanthanides to provide high values of  $S$  and  $J$  has been further discussed [52, 53].

It is clear that the individual lanthanides differ mainly in their spectroscopic and other physical properties. Though gadolinium was discovered by Marignac at a time when a weak and smooth variation of the chemical properties was thought to be the main characteristic of the rare earths, this element has continued to attract interest in the University of Geneva. The magnetic properties continue to be intensively studied both at Département de Chimie physique and at Département de Physique de la Matière condensée. The luminescence and energy transfer are investigated with our invited Professor *Renata Reisfeld*, and the writer is invited to give a talk in the session on Solid State Laser Materials (chairman: Professor *R. C. Powell*, Oklahoma State University) on "Optimized Four-level Lasers" at the International Laser Conference in New Orleans in December 1980. Finally, in continuation of their work [54, 55] on time-resolved luminescence spectra of the uranyl ion in aqueous solution, Professor *Marcantonatos* and his collaborators attempt to detect narrow transitions to higher sextet levels of the Gd(III) aqua ion, suddenly brought into its first excited state by a flash.

#### References

- 1 *C. K. Jørgensen*: *Chimia* 32 (1978) 89.
- 2 Centenaire de l'Ecole de Chimie de l'Université de Genève 1879-1979 (can be obtained from Secrétariat de la Section de Chimie, 30 quai Ansermet, CH-1211 Genève 4).
- 3 *E. Cherbuliez*: *Chimia* 34 (1980) 25.
- 4 *J. C. G. de Marignac*: *Archives phys. nat.* (Genève) 3 (1880) 413.
- 5 *E. Ador*: *Archives des Sciences* (Genève) 32 (1894) 5 and 183.
- 6 *J. C. G. de Marignac*: *Œuvres complètes*, Vol. 1 (1840-1860) and Vol. 2 (1860-1887), Eggimann, Genève (can be obtained from Dr. J. Deferne, Muséum d'histoire naturelle, 1 route de Malagnou, CH-1211 Genève 6).
- 7 *M. E. Weeks*: *The Discovery of the Elements*, Journal of Chemical Education Publishers, Easton, Penn. (7. ed.) 1968.
- 8 *G. Urbain*: *Compt. Rend.* (Paris) 140 (1905) 1233 and *Chem. Rev.* 1 (1925) 143.
- 9 *W. T. Carnall*, *P. R. Fields* and *K. Rajnak*: *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4443.
- 10 *A. Heller*: *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 2058.
- 11 *J. L. Kropp* and *M. W. Windsor*: *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 761.
- 12 *Y. Haas* and *G. Stein*: *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 3668 and 3677.
- 13 *R. Reisfeld*: *Structure and Bonding* 13 (1973) 53; 22 (1975) 123 and 30 (1976) 65.
- 14 *Y. Haas* and *G. Stein*: *Chem. Phys. Letters* 11 (1971) 143 and 15 (1972) 12.
- 15 *R. Reisfeld* and *C. K. Jørgensen*: *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer-Verlag, Berlin 1977.
- 16 *C. K. Jørgensen*: *The Rare Earths in Modern Science and Technology* (eds. G. J. McCarthy, J. J. Rhyne and H. B. Silber) 2 (1980) 425, Plenum Press, New York.
- 17 *C. K. Jørgensen*: *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- 18 *C. K. Jørgensen*: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (eds. K. A. Gschneidner and LeRoy Eyring) 3 (1979) 111, North-Holland, Amsterdam.
- 19 *C. K. Jørgensen*: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 3127.
- 20 *L. J. Nugent*: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 3485.
- 21 *R. Lacroix*: *Helv. Phys. Acta* 30 (1957) 374, 478.
- 22 *R. Lacroix*: *Proc. Phys. Soc.* (London) A 77 (1961) 550.
- 23 *J. Sierro* and *R. Lacroix*: *Compt. Rend.* (Paris) 250 (1960) 2686.
- 24 *J. Sierro*: *Helv. Phys. Acta* 36 (1963) 505.
- 25 *J. M. Moret*, *J. Weber* and *R. Lacroix*: *Helv. Phys. Acta* 41 (1968) 243.
- 26 *J. M. Moret* and *H. Bill*: *Phys. Status Solidi A* 41 (1977) 163.
- 27 *D. Nicollin* and *H. Bill*: *J. Phys.* (London) C 11 (1978) 4803.
- 28 *M. Peter*: *J. Physique & Radium* 23 (1962) 730.
- 29 *J. M. Moret*, *R. Orbach*, *M. Peter*, *D. Shaltiel*, *J. T. Suss*, *W. Zingg*, *R. A. B. Devine* and *P. H. Zimmermann*: *Phys. Rev. B* 11 (1975) 2002.
- 30 *E. P. Chock*, *R. Chui*, *D. Davidov*, *R. Orbach*, *D. Shaltiel* and *L. J. Tao*: *Phys. Rev. Letters* 27 (1971) 582.
- 31 *M. Peter*, *D. Shaltiel*, *J. H. Wernick*, *H. J. Williams*, *J. B. Mock* and *R. C. Sherwood*: *Phys. Rev.* 126 (1962) 1395.
- 32 *S. E. Barnes*, *K. Baberschke* and *M. Hardiman*: *Phys. Rev. B* 18 (1978) 2409.
- 33 *W. Zingg*, *H. Bill*, *J. Buttet* and *M. Peter*: *Phys. Rev. Letters* 32 (1974) 1221.
- 34 *Ø. Fischer*, *A. Treyvaud*, *R. Chevrel* and *M. Sergent*: *Solid State Comm.* 17 (1975) 721.
- 35 *M. Sergent*, *R. Chevrel*, *C. Rossel* and *Ø. Fischer*: *J. Less-Common Metals* 58 (1978) 179.
- 36 *Ø. Fischer*: *App. Phys.* 16 (1978) 1.
- 37 *M. Ishikawa*, *Ø. Fischer* and *J. Muller*: *J. Physique* (Paris) 39C6 (1978) 1379.
- 38 *M. Hardiman*, *J. Pellison*, *S. E. Barnes*, *P. E. Bisson* and *M. Peter*: *Phys. Rev. B* 22 (August 1980).
- 39 *R. Orbach*, *M. Peter* and *D. Shaltiel*: *Archives des Sciences* (Genève) 27 (1974) 141.
- 40 *K. Baberschke*: *Z. Physik B* 24 (1976) 53.
- 41 *W. F. Giaque* and *D. P. MacDougall*: *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 1175.
- 42 *J. G. M. Armitage* and *I. E. Farquhar* (eds.): *The Helium Liquids*, Academic Press, London 1975.
- 43 *L. J. Nugent*, *R. D. Baybarz*, *J. L. Burnett* and *J. L. Ryan*: *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1528.
- 44 *D. A. Johnson*: *Adv. Inorg. Radiochem.* 20 (1977) 1.
- 45 *P. A. Cox*, *Y. Baer* and *C. K. Jørgensen*: *Chem. Phys. Letters* 22 (1973) 433.
- 46 *C. K. Jørgensen*: *Structure and Bonding* 22 (1975) 49.
- 47 *C. K. Jørgensen*: *Chimia* 27 (1973) 203 and 28 (1974) 6.
- 48 *R. Ferreira*: *Structure and Bonding* 31 (1976) 1.
- 49 *D. E. Eastman* and *M. Kuznietz*: *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 1396.
- 50 *M. Campagna*, *G. K. Wertheim* and *E. Bucher*: *Structure and Bonding* 30 (1976) 99.
- 51 *W. C. Martin*, *R. Zalubas* and *L. Hagan*: *Atomic Energy Levels, the Rare-Earth Elements*. NSRDS-NBS 60, Nat. Bur. Standards, Washington D. C., 1978.
- 52 *C. K. Jørgensen*: *Archives des Sciences* (Genève) 32 (1979) 201.
- 53 *C. K. Jørgensen*: *Israeli J. Chem.* 19 (1980) 174.
- 54 *M. Deschaux* and *M. D. Marcantonatos*: *Chem. Phys. Letters* 63 (1979) 283.
- 55 *M. D. Marcantonatos*, *M. Deschaux* and *F. Celardin*: *Chem. Phys. Letters* 69 (1980) 144.

## Vortragsreferate

### Société Vaudoise des Sciences Naturelles Lausanne

28 mai 1980

Prof. Dr. J. P. Mercier, Laboratoire de Physique et de Chimie des Hauts Polymères, F-1348 Louvain-la-Neuve.

#### Importance et Futur des Polymères dans l'Industrie de demain

Grâce au développement spectaculaire de la pétrochimie, les polymères et en particulier les thermoplastiques vitreux et semi-cristallins, se sont développés depuis 1945 à une cadence extrêmement rapide impliquant le doublement de la production tous les 5 ans. On distingue dans ces polymères d'usage courant des produits de première génération synthétisés par voie radicalaire, comme le polyéthylène basse densité, le chlorure de polyvinyle et le polystyrène, et des matériaux de seconde génération synthétisés par polymérisation ionique (polypropylène, polyéthylène haute densité) ou par polymérisation radicalaire modifiée par greffage (polystyrène "high impact" – ABS). Ces derniers polymères possèdent des propriétés nettement améliorées (résistance aux solvants, meilleure tenue à température, résistance au choc).

Les élastomères ont également subi durant ces dernières décennies, un développement très important. A cause de l'insuffisance de caoutchouc naturel, on a dû développer des élastomères de synthèse (SBR – polybutadiène cis 1-4 – polyisoprène cis 1-4). Pour certains usages spéciaux, on a développé une série d'élastomères particuliers (NBR – caoutchouc butyle...).

On a ensuite passé en revue dans cette conférence, les thermoplastiques techniques qui ne représentent actuellement que 2,5% en poids de la production des matières plastiques mais qui acquièrent une importance considérable dans divers domaines techniques (automobile, électronique, électro-ménager, bâtiment). On a également montré l'importance des agents de renfort fibreux (fibres de verre, fibres de carbone, polyamides aromatiques) qui confèrent aux matériaux polymères des propriétés pratiquement équivalentes à celles des métaux tout en gardant une densité voisine de 1,5.

On a examiné enfin, le futur des matériaux polymères. Les polymères étant nettement moins demandeurs d'énergie que les matériaux traditionnels comme les métaux, on peut donc prévoir que leur utilisation continuera à se développer, en particulier dans le domaine des thermoplastiques techniques qui sont de plus en plus appelés à remplacer les métaux coulés, comme l'aluminium et le zinc.

Autoréfé

11. Juli 1980

Dr. Derek G. Land, Food Research Institute, Norwich NR4, 7UA, England

#### Flavour – a chemical and biological challenge

Flavour is a combination of taste and odour influenced by separately mediated pain, heat (e.g. spices, horseradish), cold (menthol) and tactile sensations. It is part of our window on the world—the means by which we monitor and react to our environment to maintain and enjoy life. It is perceived only as a result of chemical stimuli, which must be either volatile or water soluble to some degree, and it is expressed only as behavior. Thus flavour research must include the chemicals in food, how they are produced and in what quantities, how they are released into air or solution, how they interact with receptor sites to produce neutral information, how the neutral information is condensed, integrated and modified by higher centres as a result of bodily state and

previous experience, and finally how this determines the subsequent behavior which is the only communicable response. Some of these aspects were used to show the complexity of the system and point to some of the major gaps in knowledge which provide a current challenge to chemists and biologists.

Substances causing taste are now well understood and several theories relating properties to structure exist. However, even in this field of relatively few qualitatively different sensations understanding of mechanisms is far from complete, for example although some form of pattern recognition of neutral responses seems likely this has still not been adequately differentiated from the 'labelled-line' approach. In olfaction which is the major contributor to flavour, far less is known. The olfactory epithelium has a surface area equal to the total body surface in man, but the manner of interaction with the vast number of discriminable odorous chemicals and the means by which differentiation occurs is still almost unknown. The mechanism of neutral condensation in the olfactory bulb and the connections and functional interaction with at least five higher centres are complex and little understood.

Although in some cases structure activity relationships have been worked out for limited groups of odorants, in general the reasons for the great differences in odour properties of molecules of similar structure and volatility are not understood, and, particularly with some stimuli where only a few molecules per receptor cell are needed to produce a behavioral response, transduction mechanisms are a major challenge. Great variations occur in odour potency (threshold) between molecules, and although the relationship between intensity and concentration of odorants follows a general power law, differences in slopes between substances vary greatly. Neither of these phenomena nor the reasons for qualitative (descriptive) differences between similar structures are well understood.

Differences in sensitivity and response also occur between people given the same stimulus. For example in large scale threshold tests there is often a difference of over 100-fold in sensitivity between the 10% who are most sensitive and the 10% who are least sensitive. The range is much wider for certain substances but, as with drug sensitivity and allergic response, the reasons are still largely unknown although such differences partly account for the wide differences which exist in food likes and dislikes.

The problems of descriptive analysis using words or similarity measures was discussed, together with that of measuring contribution of individual substances to the odour or flavour of mixtures, as in foods.

A major chemical challenge is in the quantitative analysis of volatile substances released from food. Much information is available on the substances present in food but quantitative information is much less reliable, for most apparently important flavour-contributing components occur at about or less than part per billion levels. However very little is known of how much is released, particularly in the short time food is in the mouth. Some examples of studies of factors influencing this release at realistic concentrations were discussed in terms of physico-chemical laws and binding to other food components.

Brief reference was made to studies of factors which may influence the amounts of flavour contributing substances present in food. These include cultivar and growing condition variation as well as processing effects, although in general it is difficult to alter natural flavour except by losing it or modifying it with off-flavour or taints.

Finally some of the interactions which influence behavioral response at the consumer level were discussed in an attempt to show flavour research in its broadest, and final application.

Summarized by the author

# Praxis, Technik

## Praktische Erfahrungen beim Einsatz von IR-Geräten als on-stream Analysatoren \*



Marcel Pochon \*\*  
LONZA AG, Visp

### Abstract

On-stream analyzers, especially non-dispersive infrared instruments, have been in use in a chemical plant for more than 20 years. The author reviews the possible industrial applications of NIR and IR methods for measurements in solids, liquids and particularly gases. The function of the four different types of non-dispersive IR-analyzers is described with the help of examples. Components which play an important role in the reliability of the instruments, such as radiation sources, windows and detectors are critically considered. Some suggestions are expressed about desirable improvements, i. e. introduction of LED, LASER or ATR flowthrough sample cells and probes. Tables containing a list of manufacturers and realized applications complete the review.

### 1. Einführung

In den Walliser Werken der Lonza AG werden ca. 80% der Zwischen- und Endprodukte in kontinuierlichen Prozessen erzeugt. Die Fabrikationsanlagen werden weder am Abend noch an Wochenenden oder Feiertagen abgestellt. Diese Fahrweise rund um die Uhr begünstigt, ja verlangt geradezu eine möglichst vollständige Automatisierung, die dank einer stark entwickelten Mess- und Regelungstechnik auch realisiert werden konnte. Zum Automatisieren benötigt man selbstverständlich on-stream Analysatoren, die viele verschiedene physikalische oder chemische Eigenschaften der entsprechenden Substanzen und Gemische messen. Von den über 200 on-stream Geräten, die gegen-

wärtig im Einsatz sind, spielen die 40 IR-Analysatoren eine wichtige Rolle. Einige davon wurden vor mehr als 20 Jahren installiert.

All diese Geräte werden von einer kleinen Spezialisten-gruppe betreut. Diese Gruppe hat die Kompetenz, natürlich in enger Zusammenarbeit mit den Betriebsinstanzen, bei jedem on-stream Analysenproblem Messmethode und Gerätetyp zu wählen; sie ist aber auch für die fachgerechte Installation und ein möglichst unterbrochloses Funktionieren der Messeinrichtungen verantwortlich.

Tabelle 1: IR on-stream Geräte im Einsatz bei Lonza Werk Visp (Stand: 1.3.1979)

Hersteller	Typ	Anzahl
MSA	Lira Mod. 200	17
Feedback	PSA 401	11
Siemens	Ultramat 1	2
Maihak	Unor	3
H & B	Limas	3
Pier		2
Anacon	Mod. 206	2
Leeds	IR-Analyzer	1
Wilks	Miran 1	2
P E	IR Gas Monitor 675	–
L H	Binos	–

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die IR-Geräte, die gegenwärtig in unserem Werk ständig im Einsatz sind. Zwei Herstellermarken dominieren in dieser Liste. Es ist nämlich sehr ratsam, beim Bedarf mehrerer ähnlicher Geräte zu standardisieren, d. h. ein erprobtes Modell auszuwählen und solange dabei zu bleiben, als kein neues, besseres Fabrikat im Handel erscheint. Dieses Vorgehen erleichtert den internen Service wesentlich und erlaubt eine rationelle Ersatzteillagerhaltung. So wurde vor 20 Jahren der *Lira 200* von *MSA* bei uns nach eingehenden Prüfungen als Normgerät gewählt, weil wir ihn damals für den besten hielten. Neben den objektiven Eigenschaften wie Konzeption, Zuverlässigkeit, Stabilität, höchstmögliche Empfindlichkeit, Selektivität, Service und Preis eines Gerätes beeinflussen zwangsweise auch *subjektive Kriterien* wesentlich seine Wahl zur Norm: Art der Aufgaben, Verhältnisse in den Betrieben, Qualifikation und Know-how der eigenen Service-Mannschaft, usw. ... Unser Urteil war sicher nicht so falsch, denn ein paar zwanzigjährige Installationen sind jetzt noch in Funktion. Vor 7 Jahren wurde auf den sehr fortschrittlichen

\* Vorgetragen anlässlich der «Tagung über IR-Gasanalysetechnik», organisiert von der Schweizer Filiale der Firma Leybold-Heraeus, am 22. März 1979 in Zürich/Oerlikon.

\*\* Dr. M. Pochon, dipl. Ing.-Chem. ETH, Lonza AG, Werk Visp, CH-3930 Visp.

Der Autor ist den Herren Dr. R. Christen und G. Heydkamp für die kritische Durchsicht des Manuskripts zu Dank verpflichtet.

PSA 401 IR-Analysator von *Feedback* umgestiegen. Sein grösster Vorteil besteht darin, dass er überhaupt keine gasgefüllten Küvetten, weder als Detektor- noch als Filterzellen benötigt; er ist «all solid state».

Man kann jedoch im schwierigen Gebiet der on-stream Analytik nicht stur normalisieren. Es befinden sich deshalb in der Tabelle 1 Geräte wie der *Limas* von *H & B*, der *Pier* und der *Anacon*, die alle drei im nahen IR (NIR), zum Teil in flüssigen Proben, messen. Sie wurden bei Problemstellungen eingesetzt, die mit dem *Lira 200* und dem *PSA 401* nicht oder nur schwer zu lösen wären.

Es kann auch vorkommen, dass eine Industrieanlage samt Instrumentierung schlüsselfertig gekauft wird. Man muss dann für den Unterhalt von Geräten sorgen, die man selber nicht angeschafft hätte. So sind wir Betreuer von 3 *Unor* und 2 *Ultramat 1* geworden, was immerhin zur Erweiterung unserer Fachkenntnisse und Erfahrungen beigetragen hat.

Der unter dem Strich aufgeführte *Miran 1* von *Wilks* sowie der *IR-Analyser* von *Leeds* sind nicht fix installiert. Sie werden temporär eingesetzt um einerseits Messwerte bei Entwicklungsaufträgen zu liefern und andererseits Durchführbarkeit und optimale Bedingungen für neu zu installierende Messungen abzuklären. Der tragbare *Miran 1* mit beliebig einstellbarer Messwellenlänge eignet sich vorzüglich dazu, jedenfalls besser als für Messungen von langer Dauer, handelt es sich doch um ein Einstrahlgerät.

Der *IR-Gas-Monitor 675* von *Perkin-Elmer* wurde uns für Versuche zur Verfügung gestellt. Dieser Apparat, der Spuren im unteren ppm-Bereich selektiv messen kann, ist in jeder Hinsicht eine Klasse für sich – auch was seinen Preis anbelangt. Er wird hier aufgeführt, damit die Tabelle sämtliche IR-Analysatoren enthält, die je bei uns im Betriebseinsatz ausprobiert worden sind.

## 2. Wahl der Methode und Problematik der IR-Messungen

Als IR wird hier der Wellenlängenbereich zwischen 1 und 14  $\mu\text{m}$  definiert. Alle üblichen on-stream Geräte arbeiten in diesem Bereich. Er enthält einen Teil des nahen Infrarot – NIR –, der für viele Anwendungen, unter anderem für Wassermessungen in Flüssigkeiten und in Gasen, sehr wichtig ist.

Wann soll man IR-Analysatoren einsetzen? Die Frage ist wichtig und angebracht. Es gibt nämlich vielerlei Geräte, die irgendeine physikalisch-chemische Eigenschaft der Materie messen. Einige davon sind Konkurrenten der IR-Analysatoren, denn sie sind zuverlässiger und oft auch noch billiger als diese. Bevor der passendste Typ unter den relativ teuren IR-Analysatoren ausgesucht wird, muss also sichergestellt werden, dass sich keine andere Messgrösse besser eignet als die IR-Absorption. Welches ist aber die geeignetste Methode? Es lässt sich keine allgemeingültige Antwort auf die schwierige und folgenschwere Frage geben. Der Ent-

scheid hängt in erster Linie von der *Aufgabenstellung* ab. Was will der Auftraggeber wissen? Zu welchem *Zweck* will der Betriebsleiter eine bestimmte Konzentration kontinuierlich messen und registrieren? Zustand, Zusammensetzung, Homogenität und Stabilität der Probe sind gegeben. Notwendige bzw. wünschenswerte Probenmenge, Eignung einer Entnahmestelle, Aufstellungsort des Messgerätes sowie die bei einem System erwartete Zuverlässigkeit, Selektivität und Genauigkeit werden mit den Auftraggebern besprochen [1].

Aus den Diskussionen resultiert ein Vorschlag für die Methode und für den Gerätetyp.

Aus unserer langjährigen Erfahrung haben sich einige Grundsätze zur Methoden- und Gerätewahl herauskristallisiert, die in Tabelle 2 wiedergegeben sind. Diese Grundsätze sind so einfach und logisch, dass sie keines weiteren Kommentars bedürfen.

Tabelle 2: Grundsätze zur Methoden- und Gerätewahl

in-line	ist meistens besser als im by-pass		
trocken	»	»	» » nass
tel quel	»	»	» » mit Zudosierungen
blind	»	»	» » optisch
kontinuierlich	»	»	» » intermittierend
ohne mechanisch bewegte Teile	»	»	» » umgekehrt
kalt	»	»	» » heiss
eine zuverlässige Tendenzanzeige	»	»	» » eine genaue aufwendige Analyse
einfach	ist immer besser als		kompliziert

Im Lichte der Tabelle 2 betrachtet ist die IR-Methode dadurch benachteiligt, dass

- sie normalerweise im by-pass misst; ein kleiner abgezweigter Teilstrom muss durch die Messzelle fließen, was eine entsprechende Probenkonditionierung bedingt;
- sie eine optische Methode ist; Optik benötigt Fenster; Fenster sind verschmutzungsanfällig;
- die meisten Gerätetypen mechanisch bewegte, dem Verschleiss unterworfenen Teile enthalten.

Demgegenüber bietet die IR-Methode auch gewichtige Vorteile:

- Die Probe wird «tel quel», ohne Zudosierung, analysiert; der Durchfluss muss nicht konstant gehalten werden, er darf in weiten Grenzen schwanken.
- Die Messung und Registrierung ist im engsten Sinne des Wortes kontinuierlich (es sei denn, es werden mehrere Proben abwechselungsweise durch eine Messzelle geleitet).
- Die Methode ist weitgehend spezifisch; Querempfindlichkeiten können in den meisten Fällen vor einer Anschaffung untersucht und mit Hilfe des Geräteherstellers beseitigt bzw. umgangen werden.

Der Schwierigkeitsgrad beim Realisieren einer on-

stream IR-Messung hängt vom Aggregatzustand der Probe ab. Er nimmt von gasförmigen über flüssige zu festen Proben zu.

#### Feste Proben

Je grösser und komplexer das Molekül ist, desto belegter und komplizierter wird im allgemeinen das IR-Spektrum und um so kleiner die Transparenz!

Das NIR wird zwar zur Ermittlung der Feuchtigkeit von festen Substanzen durch berührungslose Messung – am Laufband – der *Reflexion* bei 1450 oder 1940 nm eingesetzt (Geräte von *Pier, Anacon* und *Moisture Systems Corp.*). Wir haben aber keine derartige Anwendung, da in den meisten Fällen solche Probleme mit anderen Methoden, wie z. B. die Messung der Dielektrizitätskonstante oder der Mikrowellenabsorption, vorteilhaft gelöst werden können.

#### Flüssigkeiten

Der Wassergehalt, speziell im Spurenbereich, kann sehr gut bei 1940 oder 2600 nm gemessen werden.

Im übrigen sind aber direkte IR-Messungen von Komponenten in flüssigen Gemischen wegen des erwähnten Mangels an Transparenz schwer zu verwirklichen. Die extrem dünnen Messküvetten, im Labor tagtäglich im Gebrauch, bringen im Betrieb oft unüberwindliche Durchfluss- und Verstopfungsprobleme mit sich. Die durchflussproportionale Verdünnung mit geeigneten Lösungsmitteln bietet einen Ausweg, aber stets auf Kosten der Einfachheit, Zuverlässigkeit und Genauigkeit.

Last but not least, die meisten Betriebsanalytoren haben pneumatische Detektoren, die mit dem Messgas gefüllt sind. Für die Analyse einer Flüssigkeit können sie zwar mit einem passenden Ersatzgas gefüllt werden; das beeinträchtigt aber wiederum die Selektivität.

#### Gase und Dämpfe

Für Gase und Dämpfe ist IR fast immer die Methode der Wahl! Die IR Messung ist bei Gasen oft so unproblematisch, dass wir z. B. zur kontinuierlichen Bestimmung von drei Komponenten in einem Gemisch lieber drei IR-Geräte in Serie als einen Prozess-Gaschromatographen einsetzen. Die drei IR-Analysatoren

sind eindeutig zuverlässiger, sie kosten bei der Anschaffung nicht mehr, sind aber im Unterhalt bedeutend billiger als ein Prozess-GC.

Die Methode eignet sich sowohl für Messungen im ppm- wie auch im Prozentbereich.

Alle Gase und Dämpfe absorbieren im definierten IR-Bereich mit Ausnahme der monoatomaren Edelgase und der biatomaren homöopolaren Moleküle wie z. B. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, etc., die aus zwei gleichen Atomen bestehen. Das scheint kompliziert, ist aber recht einfach, wie Tabelle 3 zeigt.

Edelgase müssen in der chemischen Industrie selten gemessen werden; deshalb wird für sie in Tabelle 3 keine Ersatzmethode empfohlen. He könnte übrigens wie H<sub>2</sub> durch seine Gaswärmeleitfähigkeit gemessen werden. Die Gase unter dem Trennstrich sind alle technisch sehr wichtig. Deshalb werden praktische, erprobte Ersatzmethoden für sie angegeben.

Alle anderen Gase und Dämpfe, sämtliche organischen Verbindungen inbegriffen, zeigen mehr oder weniger komplizierte IR-Spektren und sind dadurch IR-messbar.

Tabelle 4: Gase und Dämpfe, die sich mittels IR-Strahlung anregen und messen lassen:

H<sub>2</sub>O

sämtliche organischen Verbindungen, inkl. alle KW

NO  
NO<sub>2</sub>  
SO<sub>2</sub>  
NH<sub>3</sub>  
CO  
CO<sub>2</sub>  
CS<sub>2</sub>  
HCl  
HCN  
COCl<sub>2</sub>  
O<sub>3</sub>  
etc. ...

Tabelle 3: Monoatomare und gleichatomige, homöopolare Gase, die IR-transparent sind:

Gas	Empfohlene Messmethode
Ar	
Ne	
Xe	
He	
H <sub>2</sub>	Gaswärmeleitfähigkeit
O <sub>2</sub>	Paramagnetische, resp. thermoparamagnetische, und elektrochemische Methoden
N <sub>2</sub>	(GC)
Cl <sub>2</sub>	UV
Br <sub>2</sub>	VIS

Bei einfachen Gemischen, die aus wenigen Komponenten bestehen, genügt ein Blick auf die IR-Spektren, um zu wissen, ob eine Messung durchführbar ist oder nicht. Die Spektren kann man selbst aufnehmen, oder aber aus Sammlungen entnehmen. Praktisch ist die Spektrensammlung von 120 Gasen und Dämpfen, die von *Dow Chemical* publiziert wurde [2], sowie die-

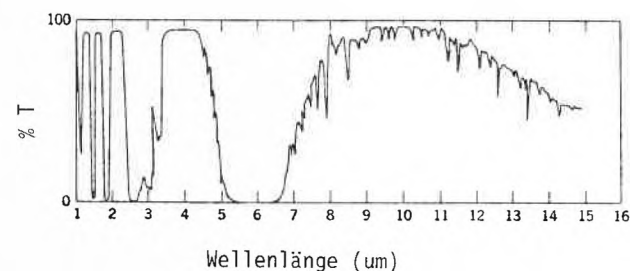


Abb. 1: IR-Spektrum des Wasserdampfes [12]

jenige von den 67 Spektren der meist in Frage kommenden gasförmigen Substanzen aus Anal. Chem. [3]. Leider fehlt in diesen beiden Sammlungen das Spektrum des allgegenwärtigen und oft störenden Wasserdampfes (s. Abb. 1).

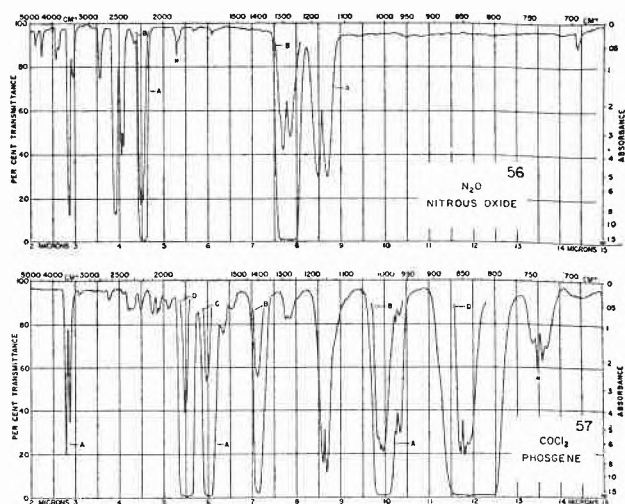


Abb. 2: IR-Spektren von Lachgas  $N_2O$  und Phosgen  $COCl_2$  (aus [3], mit Genehmigung der American Chemical Society)

Aus Abb. 2 kann z. B. entnommen werden, dass die Bestimmung von Lachgas  $N_2O$  neben Phosgen  $COCl_2$ , oder auch umgekehrt, möglich ist. Dass dabei Wasserdampf je nach Detektortyp und Messbereich stören könnte ist ebenfalls ersichtlich. (Für Phosgen gas in Konzentrationen oberhalb von 0,05 Vol. % wäre übrigens als Alternativlösung eine Messung der UV-Absorption ohne weiteres auch durchführbar).

Da praktisch alle Betriebsgeräte – bekannte Ausnahme ist der *IR-Gas-Monitor 675* von *Perkin-Elmer* – die Feinstrukturen nicht auflösen können, genügen die üblichen IR-Bandenspektren mit niedriger Auflösung. Es ist unentbehrlich, dem Apparatehersteller bei der Anfrage oder Bestellung die durchschnittliche Zusammensetzung des Gemisches und den gewünschten Messbereich anzugeben. Um böse Überraschungen zu vermeiden ist es ferner sehr ratsam, das Spektrum des Betriebsgemisches mehrmals aufnehmen zu lassen. Denn bei verschiedenen Fahrweisen der Fabrikationsanlagen können hie und da unbekannte, unvermutete Spuren auftauchen, die Querempfindlichkeiten verursachen und unter Umständen eine richtige Messung verunmöglichen.

### 3. Die Geräte-Typen

Zunächst seien der Vollständigkeit halber die Fourier-Transform IR-Analysatoren erwähnt, die extrem empfindlich und selektiv, aber auch kompliziert und teuer sind – z. B. *Eocom*, *Lear Siegler 20* –. Dasselbe gilt für die in voller Entwicklung stehenden *Lidar*-Systeme

(Laser-Radar), die Spurenkomponenten der atmosphärischen Pollution direkt erfassen können [4, 5, 6].

Die gebräuchlichen on-stream IR-Analysatoren werden üblicherweise in zwei Klassen unterteilt: dispersive und nicht dispersive.

In den *dispersiven* wird das Licht mit einem Monochromator – Gitter, Prisma oder Interferenzfilter – zerlegt. Das ist bei allen Laborgeräten der Fall, die primär zum Aufnehmen von Spektren dienen und nur sekundär auch für quantitative Messungen benützt werden.

Dispersiv war früher der IR-Analysator *Bichromator* von *Perkin-Elmer*, der seit Jahren nicht mehr hergestellt wird. Dispersiv ist auch der schon erwähnte *IR-Gas-Monitor 675* vom gleichen Hersteller, der sich dank seiner hohen spektralen Auflösung und Empfindlichkeit besonders gut zur selektiven Spurenmessung eignet. Diese Geräte gehören zur oberen Preiskategorie.

Anders der *Miran 1* von *Wilks*, der das Licht mit einem zwischen 2,5 und 14,5  $\mu m$  einstellbaren Filter zerlegt. Der Hauptvorteil der dispersive Geräte liegt in der vielseitigen Anwendbarkeit: Bei Problemwechsel kann eine neue, passende Messwellenlänge durch Knopfdrehen eingestellt werden. Dieser Vorteil ist aber selten massgebend, denn ein on-stream Analysator wird normalerweise für eine bestimmte, gleichbleibende Anwendung gekauft.

In den *nicht dispersiven* Geräten wird das Licht nicht zerlegt; deshalb muss entweder der Detektor selektiv sein, oder die interessierenden Wellenlängenbereiche müssen mit Hilfe von Filtern abgesondert werden. Je nach Kombination und Wirkung der optischen Komponenten unterscheidet man vier Typen von nicht dispersiven IR-Analysatoren [7], Abb. 3:

Typ a: *Detektor selektiv, positive Filterung*

Das ist heute noch der am häufigsten verwendete Typ. Er beruht auf der von *Luft* und *Lehrer* in den dreissiger Jahren gemachten Erfindung des Membrankondensators als Detektor [8, 9]. Der Aufbau eines pneumatischen Membrandetektors ist in der Abb. 4 dargestellt.

Der Detektorraum ist mit einem Gemisch des zu messenden Gases, z. B. 4–6 Vol. % CO in einem IR-durchlässigen Gas wie Ar oder  $N_2$ , gefüllt. Die Referenzzelle enthält ein Gas, das im IR-Bereich nicht absorbiert. Die Filterzellen (vgl. Abb. 3a) können je nach Problem mit Störkomponenten gefüllt oder überhaupt weggelassen werden.

Die Funktionsweise sei anhand des CO-Detektors erklärt. Das halbkreisförmige Blendenrad des Modulators dreht sich mit konstanter Drehzahl und sperrt abwechselungsweise den Mess- und den Referenzstrahl. Im *Lira 200* beträgt die Drehzahl 2 Umdrehungen pro Sekunde. Befindet sich Nullgas in der Messzelle, dann trifft die gleiche Menge nicht zerlegtes Licht alternierend über Mess- und Referenzweg vier Mal pro Sekunde auf den Detektor. Der Anteil des Lichtes, der

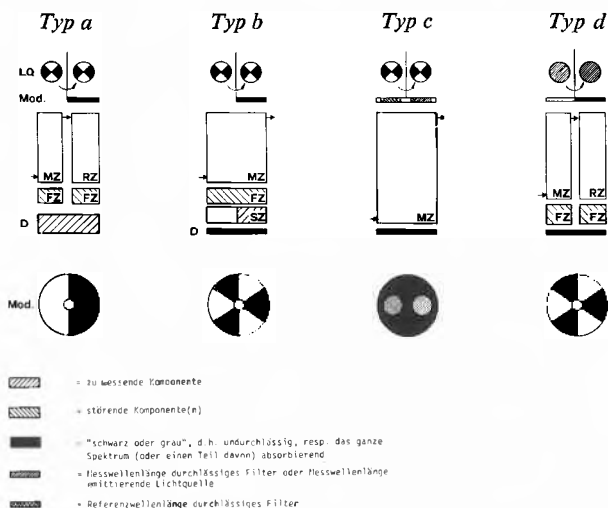


Abb. 3: Schematische Darstellung des optischen Zusammenbaus für die vier Grundtypen nicht dispersiver IR-Analysatoren (weitere Erläuterungen im Text)

- Typ a  
Positive Filterung, Detektor selektiv, Filterzellen je nach Fall
- Typ b  
Negative Filterung, Detektor nicht selektiv, Filterzelle je nach Fall
- Typ c  
Selektive Modulation
- Typ d  
Selektive Emission

- LQ = Lichtquelle
- Mod. = Modulator, Chopper (kann ein Halbkreis, eine Sektorenblende, eine Lochscheibe mit oder ohne Filter sein)
- MZ = Messzelle
- RZ = Referenzzelle
- FZ = Filterzelle
- SZ = Sensibilisierungszelle
- D = Detektor

dem IR-Spektrum des CO entspricht, wird vom CO-Gas des Detektors absorbiert und erwärmt es, was jeweils nach Gasgesetzen eine rasche Druckerhöhung im Detektorraum verursacht. Die dünne Kondensator-Membrane wird um Millionstel mm näher an die Gegenelektrode gedrückt, was durch die Kapazitätsänderung am geladenen Kondensator ein Wechselspannungssignal erzeugt [10]. Die Amplitude der Membranbewegung und demzufolge das erzeugte Wechselspannungssignal ist Null, resp. sehr klein und bleibt für beide Strahlen gleich, solange sich Nullgas in der Messzelle befindet. Sobald aber das Messgas CO enthält, wird ein Teil des Lichtes schon in der Messzelle absorbiert; der Detektor empfängt auf der Messstrahlseite weniger CO-anregendes Licht als auf der Referenzstrahlseite; die Amplituden der Membranbewegungen werden ungleich. Das resultierende Signal, mit einer

Frequenz von  $2\text{ s}^{-1}$ , wird nach Verstärkung und Glättung angezeigt und registriert.

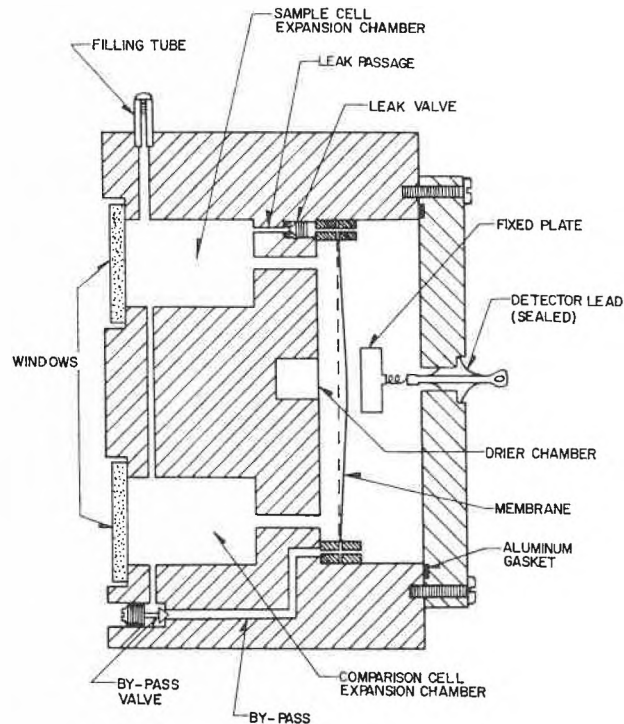


Abb. 4: Schematische Darstellung eines pneumatischen Detektors am Beispiel des Lira 200 (mit Genehmigung der Mine Safety Appliances Company)

Im *Binos* strömt das sich ausdehnende Detektorgas, statt auf eine Membrane zu drücken, in einem engen Kanal zwischen Mess- und Referenzseite des Detektors hin und her. Die Grösse dieses Durchflusses, mit einem mikroskopischen Anemometer gemessen, ergibt das Signal [11].

Typ b: *Detektor nicht selektiv, negative Filterung*  
 Als Beispiel für diese Kategorie sei der *IR-Analysator* von *Leeds* aufgeführt, Abb. 3b, 5 und 6. Der schwarze Detektor besteht aus einem sogenannten Thermopile, d.h. aus einer Batterie von zahlreichen, äusserst kleinen Thermoelementen in Gegenschaltung zwischen Mess- und Referenzseite. Enthalten Mess-

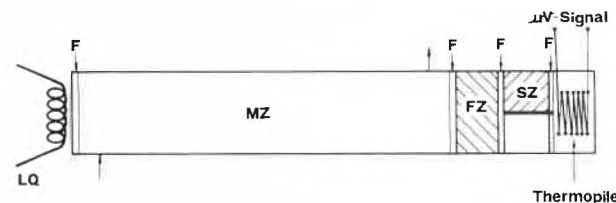


Abb. 5: Schematische Darstellung der Optik eines nicht dispersiven IR-Analysators mit negativer Filterung (Typ b, Beispiel *Leeds & Northrup IR-Analyzer*; F = Fenster, übrige Symbole wie bei Abb. 3)

und Filterzellen nur IR-transparente Gase, dann dringt die volle Strahlung bis zum Detektor vor und hält beide Seiten des Thermopiles auf gleicher Temperatur; die Thermospannung ist Null (linker Teil der Abb. 6). Wird die Sensibilisierungszelle mit dem reinen Messgas – im Beispiel  $\text{CH}_4$  – gefüllt, dann wird im Referenzstrahl der Teil des Lichtes, der dem Methan-Spektrum entspricht, Abb. 7, vollständig absorbiert. Die Messseite des Thermopiles ist wärmer als die Referenzseite, 2. Bild von links in Abb. 6. Die entstehende Thermospannung wird elektrisch auf Null kompensiert; so bleibt die Anzeige beim Nullpunkt. Enthält das Messgas  $\text{CH}_4$ , dann erhält die Messeite etwas weniger Strahlung, während die Referenzseite gleichviel wie vorher kriegt, weil die Sensibilisierungszelle die  $\text{CH}_4$ -Banden sowieso voll absorbiert. Die winzigen Temperaturdifferenzen auf der Messeite, die durch ändernde  $\text{CH}_4$ -Absorption bewirkt werden, sind ein Mass für dessen Konzentration (3. Bild von links in Abb. 6).

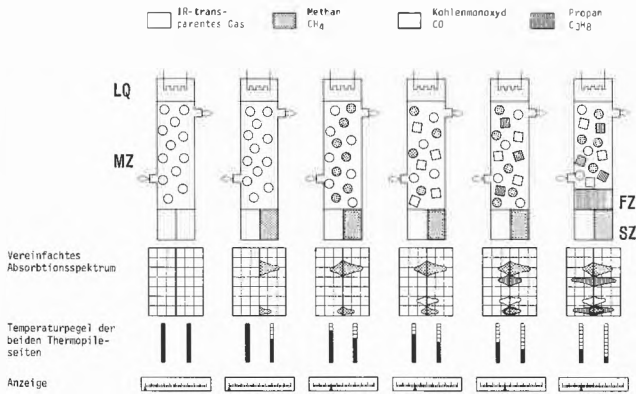


Abb. 6: Funktionsprinzip eines nicht dispersiven IR-Analytors mit negativer Filterung (Typ b, Leeds & Northrup Infrared Gas Analyzer als Beispiel)

Kohlenmonoxid, das sieht man aus den Spektren in Abb. 7, verursacht keine Querempfindlichkeit (Abb. 6, 4. Bild von links). Das störende Propan hingegen muss in die Filterzelle eingefüllt werden, damit sein Einfluss eliminiert wird. Durch diese Massnahme verliert man jedoch an Empfindlichkeit, weil die  $3,4 \mu\text{m}$ - und ein Teil der  $7,4 \mu\text{m}$ -Bande des Methans nicht mehr zum Messeffekt beitragen.

Der IR-Analysator von Leeds wurde als Beispiel aufgeführt, weil er mehrere interessante Merkmale vereinigt: schwarzen, erschütterungsunempfindlichen Detektor; keinen mechanisch bewegten Bestandteil (keinen Modulator, im Gegensatz zur üblichen Anordnung wie in Abb. 3b dargestellt); gemeinsame Küvette und Fenster für Mess- und Referenzstrahl, somit keine Nullpunktdrift infolge von leichten Verschmutzungen der Messzellenfenster und der Küvettenwand, dies im Gegensatz zum vorhergehenden Beispiel des Typs a. Die Schwäche dieser Konzeption, neben einer beschränkten Empfindlichkeit, bestand früher in der

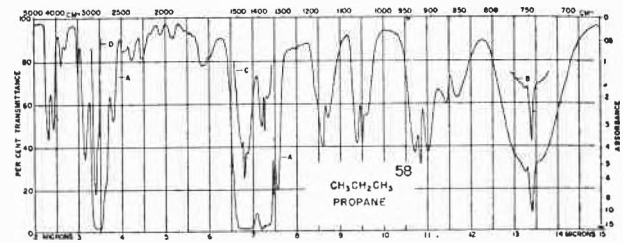
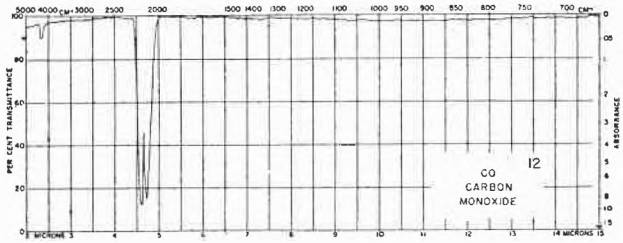
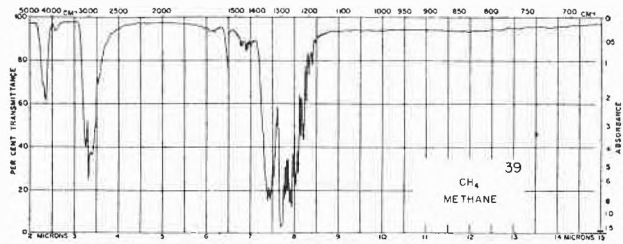


Abb. 7: IR-Spektren von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$  (aus [3], mit Genehmigung der American Chemical Society)

Langzeitunstabilität des  $\mu\text{V}$ -Signalverstärkers, der mit zwei elektromechanischen Zerhackern und elektronischen Röhren bestückt war. Inzwischen hat aber die Elektronik derartige Fortschritte gemacht, dass eine stabile, saubere Verstärkung des schwachen Gleichspannungssignals keine Schwierigkeiten mehr bietet.

Typ c: *selektive Modulation, Detektor selber nicht oder nur beschränkt selektiv*

Zur selektiven Modulation werden entweder auf der Chopper-Scheibe oder auf einem separaten Träger zwei Interferenzfilter montiert, Abb. 3c und Abb. 8.

Die Schmalband-Interferenzfilter werden so gewählt, dass das Messfilter nur einen Teil einer charakteristischen Bande  $\lambda_M$  des zu messenden Gases durchlässt, während das Referenzfilter eine benachbarte, schmale Bande  $\lambda_R$  durchlässt, die so gewählt wird, dass dort kein Gas des Gemisches absorbiert. Für das beim Typ b zitierte Problem wäre z. B.  $\lambda_M 7,85 \mu\text{m}$  und  $\lambda_R 6,25 \mu\text{m}$ . Im Beispiel der Abb. 8 wird das volle Licht des Strahlers zuerst mit einer Lochscheibe moduliert (300 Hz Chopper) und erst am Ausgang der Messzelle durch zwei mit einer niedrigeren Frequenz (6 Hz) oszillieren-

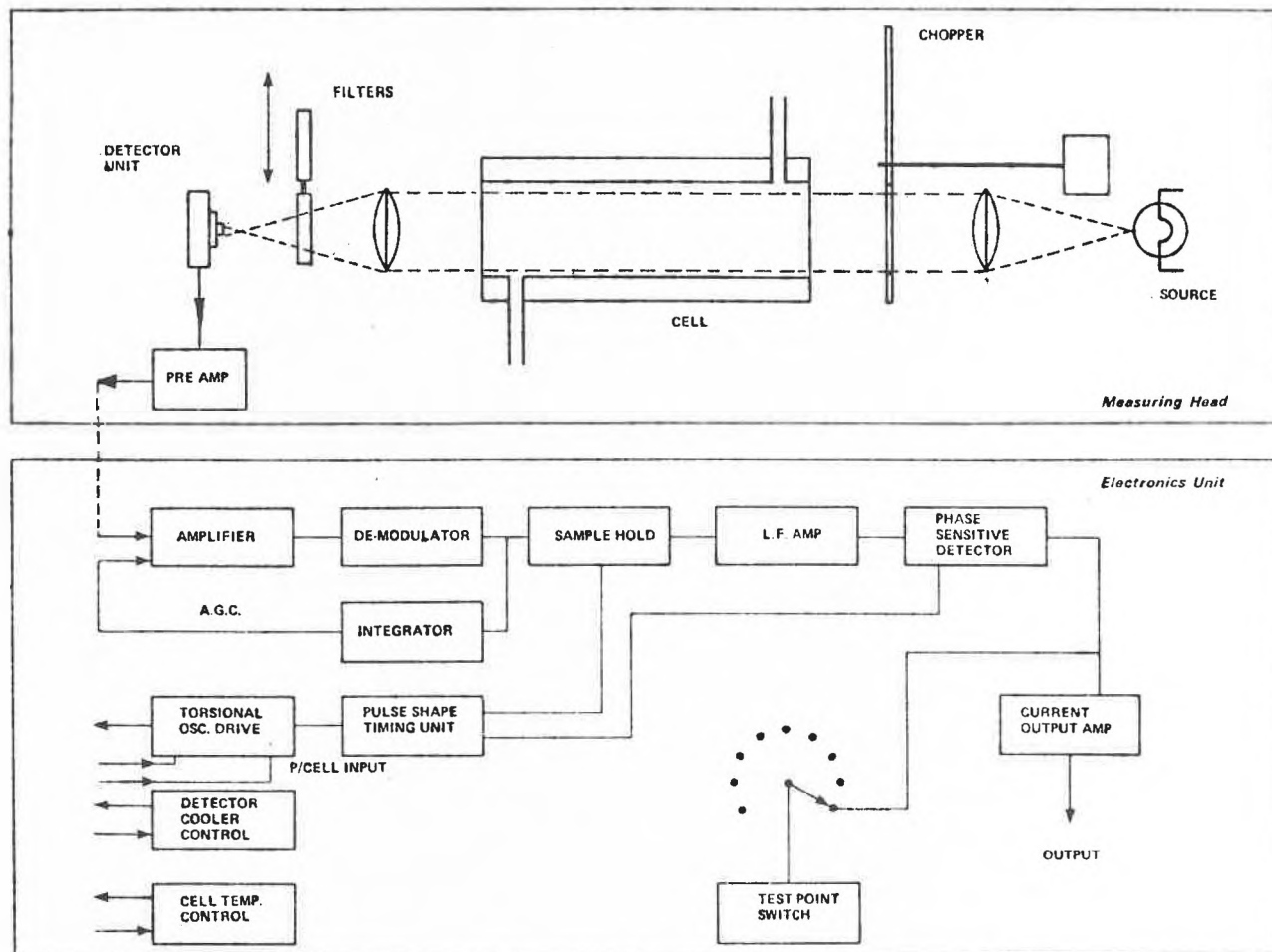


Abb. 8: Prinzipschema des PSA 401 als Beispiel eines nicht dispersiven IR-Analysators des Typs c (mit Genehmigung von Feedback Instruments Ltd.)

de Filter geleitet. Der Detektor ist ein Festkörper (s. weiter unten). Dank der gemeinsamen Küvette für Mess- und Referenzstrahl besitzen die Geräte dieses Typs dieselbe Verschmutzungsunabhängigkeit, wie diejenigen des Typs b. Dank einer automatischen, elektronischen Kompensation der Lichtverluste ist bei dieser Anordnung nicht nur der Nullpunkt stabil, sondern auch die Empfindlichkeit bleibt weitgehend erhalten. So lassen die Spezifikationen für den PSA 401 bei einer durch breitbandige Absorption um 50% reduzierten Transparenz der Fenster eine Anzeigeänderung von höchstens 2% der Skala erwarten.

Typ d: *Selektive Emission, Detektor nicht oder nur beschränkt selektiv*

Diese theoretisch interessanten, nach dem Kirchhoff'schen Strahlungssatz konzipierten Geräte konnten bis jetzt nicht zur Anwendungsreife gebracht werden [7]. Das könnte sich jedoch bald ändern, wenn – wie weiter unten erwähnt – Leuchtdioden genügender Intensität oder passende Laser-Strahler als Lichtquellen entwickelt und eingesetzt werden.

#### 4. Betrachtungen über einige für Anwender wichtige Bestandteile von IR-Analysatoren

##### 4.1. Die Lichtquellen (Strahler)

Zum besseren Verständnis ihrer Leistung und ihrer Dauerhaftigkeit, resp. ihrer Mängel, sind die Strahlungsgesetze von Planck-Wien und Stefan-Boltzmann aufzuführen:

$$\text{Planck-Wien: } \lambda_{\max} = f\left(\frac{1}{T}\right); \lambda_{\max} \cdot T = 2,89 \cdot 10^{-3} [\text{m} \cdot \text{K}]$$

$$\text{Stefan-Boltzmann: } E = A \cdot \sigma \cdot T^4 \quad [\text{W}]$$

$\lambda_{\max}$	Wellenlänge des Emissionsmaximums [m]
$T$	Temperatur in Kelvin [K]
$E$	Strahlungsleistung eines schwarzen Körpers [W]
$A$	Oberfläche des Strahlers [m <sup>2</sup> ]
$\sigma$	Konstante von Stefan-Boltzmann ( $\sigma = 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ )

Das erste Gesetz besagt, dass die Wellenlänge der maximalen Emission umgekehrt proportional zur Quelltemperatur ist. Eine Quelle von 6000 K wie die Sonne hat eine maximale Emission bei etwa 0,5  $\mu\text{m}$ ;

ein auf 300 K erwärmtes Filament hat seine maximale Emission bei 10 μm. Wie die Kurven der Abb. 9 aber zeigen, würde theoretisch dasselbe Filament, auf 6000 K geheizt, bei 10 μm die tausendfache Energie ausstrahlen. Je höher ihre Temperatur, desto grösser ist die Leistung der Lichtquelle, desto kürzer wird aber ihre Lebenserwartung, nicht zu reden von der Drift, die sie dann durch Bedampfung der Fenster verursacht. Für den Praktiker bedeutet dies, dass die Lichtquellentemperatur der klassischen Strahler gerade so hoch sein muss, dass die erwünschte Empfindlichkeit erreicht wird.

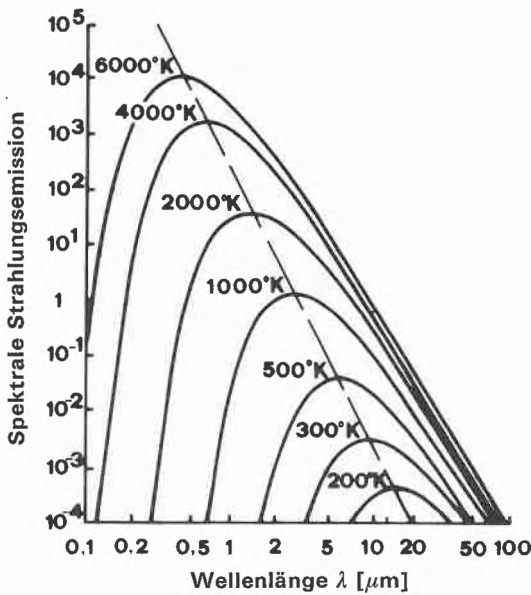


Abb. 9: Die spektrale Strahlungsverteilung eines schwarzen Körpers

(Wien'sches Verschiebungsgesetz:  $\lambda_{\max} = \frac{0,289}{T}$  [cm])

Die häufigsten IR-Lichtquellen sind:

4.1.1. SiC-Stäbe (sog. *Globar*), die als Widerstand geschaltet sind. Temp. 1100–1200 °C,  $\lambda_{\max}$  ca. 2,5 μm.

4.1.2. Nernst-Filamente, Temp. 1500–1800 °C,  $\lambda_{\max}$  ca. 1,8 μm. In vielen diespersiven Laborgeräten eingebaut.

4.1.3. Filamente aus NiCr oder Pt, Temp. 400–900 °C,  $\lambda_{\max}$  3 bis 7 μm.

Diese Filamente sind in den meisten on-stream Geräten eingebaut (*Leeds, Lira, Uras, Feedback*, usw.).

4.1.4. Geheizte keramische Strahler, die dank der grösseren Emissionsfläche A nach Stefan-Boltzmann mehr Licht emittieren als blosse Filamente bei der gleichen Temperatur (*Siemens, Binon*).

Zukunftswünsche an die Adresse der Gerätehersteller: Dass sie nicht in der Routine einschlafen, sondern neue, bessere Lichtquellen entwickeln und einsetzen, wie z. B. Leuchtdioden (LED) oder Laser-Strahler. Beide könnten selektiv und elektrisch modulierbar sein; das würde mechanisch bewegte Teile überflüssig machen und in-

teressante Perspektiven in bezug auf Empfindlichkeit, Selektivität und Stabilität eröffnen (vgl. Kap. 3. Typ d).

4.2. Die Fenster und Messzellen

Im Labor werden vorwiegend Fenster aus NaCl, KBr oder Irtran 2 benützt, weil sie zu Spektrenaufnahmen im ganzen erwünschten Wellenlängenbereich transparent sind, Abb. 10.

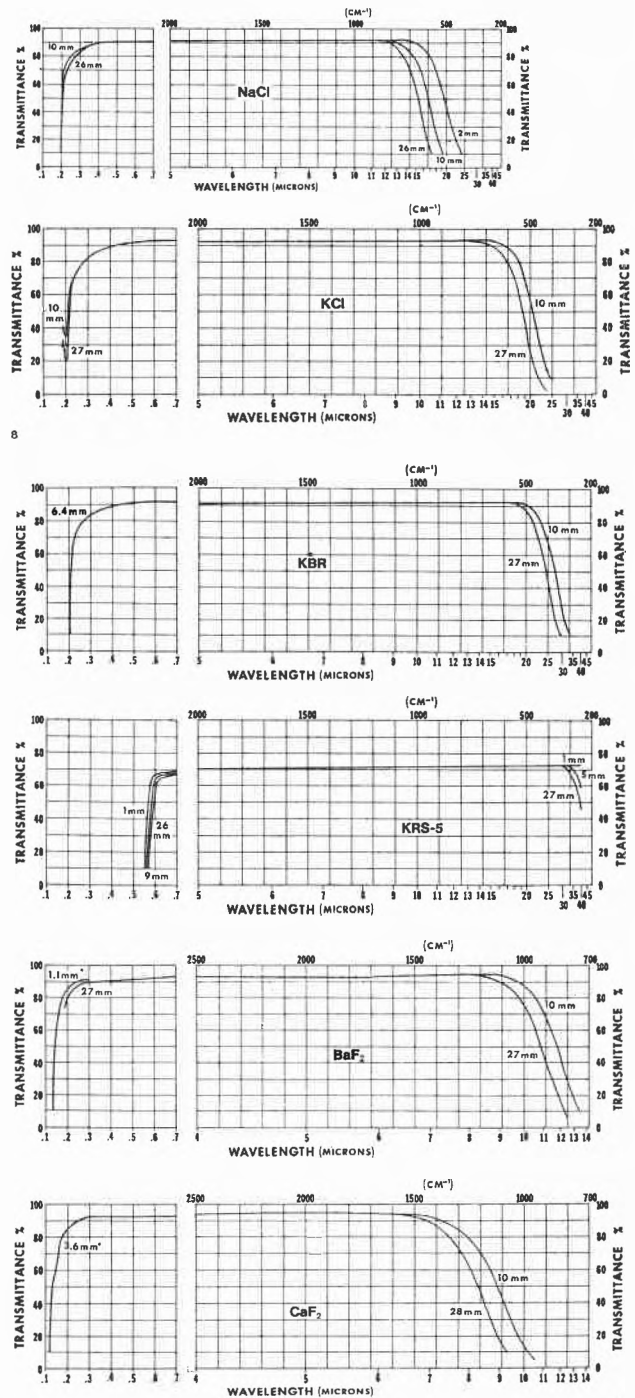


Abb. 10: Spektrale IR-Transmission von Fenstermaterialien, von oben nach unten: NaCl, KCl, KBr, KRS-5, BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> (mit Genehmigung der Oriol GmbH, Darmstadt)

Anders ist es in den Prozess-Geräten, wo bei fixen Wellenlängen gemessen wird und wo Härte, Waschbarkeit, Wasser-, Chemikalien-, Druck- und Wärmeschockbeständigkeit eine grosse Rolle spielen.

Bewährt und als praktisch haben sich erwiesen:

$\lambda < 4 \mu\text{m}$	SiO <sub>2</sub> , Quarz
$\lambda < 5 \mu\text{m}$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Saphir
$\lambda < 9 \mu\text{m}$	CaF <sub>2</sub> , Calciumfluorid
$\lambda < 12 \mu\text{m}$	BaF <sub>2</sub> , Bariumfluorid

Nur wenn das Problem dazu zwingt, benützt man die verschiedenen *Irtan*-Sorten, KRS-5 (Thalliumbromid/-iodid), AgCl (mit Ag<sub>2</sub>S lichtstabil gemacht!), Ge, Si, u. a. m. [12, 13, 14].

Die Messzellenfenster sollten zu Reinigungszwecken leicht zugänglich und abmontierbar sein.

Den Dichtungsmaterialien kann man nicht genug Aufmerksamkeit schenken, ob es Teflon-, Viton-, Silikon-gummi- oder Metallringe, resp. -scheiben oder Klebstoffe sind. Die Detektor- und Filterzellen-Fenster müssen absolut dicht versiegelt werden. Die dazu angewandten Materialien dürfen weder gasdurchlässig sein, noch Dampfspuren abgeben. Es scheint, dass die von *Leybold-Heraeus* für den *Binos-Detektor* gefundene Lösung wirklich optimal ist, es sei denn, man könne auf gasgefüllte Zellen verzichten, wie das beim *Feedback* der Fall ist.

In bezug auf Fenster und Messzellen haben wir wiederum Wünsche und Anregungen an die Hersteller von Geräten zu richten. Am besten wäre es, wenn man auf Fenster und Messzelle als Bestandteile überhaupt verzichten könnte! Einem Grundsatz der Tabelle 2 entsprechend, könnte man dann in-line statt im by-pass messen. Die umständliche, pannenanfällige Probenkonditionierung mit ihren Pumpen, Filtrierkerzen, Kondensatabscheidern, usw., würde wegfallen. Wir stellen uns eine Messung im Hauptstrom mit Hilfe eines ATR-Tauchstabes vor [15, 16, 17]. Als Stabmaterial wären z. B. Quarz, Saphir oder Calciumfluorid ohne weiteres denkbar.

Die IR-Strahlung könnte mit lichtleitenden Fasern zur Sonde geführt werden, wie es für den sichtbaren Bereich in einem kommerziellen Photometer schon realisiert wurde [18]. Zukünftige Geräte dieser Konzeption würden für Messungen in Flüssigkeiten zahlreiche neue Anwendungen ermöglichen.

### 4.3. Die Detektoren

#### 4.3.1. Thermopiles

Ihre Charakteristiken:

- Sie bestehen aus Thermoelementen in Gegenschaltung.
- Als schwarze Detektoren sind sie überhaupt nicht selektiv.
- Sie sind erschütterungsunempfindlich.
- Sie enthalten keine bewegten Teile.
- Sie brauchen keine Speisung von Hilfsenergie.

- Ihr schwaches  $\mu\text{V}$ -Signal muss erheblich verstärkt werden.
- Ihre Empfindlichkeit ist mässig.

Tabelle 5: IR-Detektoren:

A. «Schwarze» oder «graue»	
Thermopiles	
Bolometer	
Golay	
Photoelemente	
Photozellen	
Photowiderstände	
B. Selektive	
Pneumatische	< Kondensatormikrophone Strömungsfühler

#### 4.3.2. Bolometer

- Es sind Widerstandsthermometer oder Thermistoren, als IR-Detektoren in Mikroausführung verfertigt, so dass ihre Wärmekapazität klein bleibt.
- Sie brauchen Hilfsenergie zur Speisung der Widerstandsmessbrücke, in der sie eingebaut sind.
- Sie sind nicht selektiv.
- Sie sind robust.
- Ihre Empfindlichkeit ist für viele Anwendungen, wo extrem kleine Temperaturdifferenzen zu messen sind, ungenügend.

#### 4.3.3. Golay-Detektor

Der äusserst empfindliche, pneumatisch-optische Golay-Detektor wurde unseres Wissens nur in Laborgeräten eingesetzt. Für eine genaue Beschreibung sei deshalb auf die Fachliteratur verwiesen [12].

4.3.4. Photoelemente, Photozellen, Photowiderstände  
Mit fortschreitender Entwicklung werden sie die pneumatischen Detektoren immer mehr konkurrenzieren und wahrscheinlich verdrängen. Ihre Vorteile:

- Sie benötigen keine Gasfüllung.
- Sie sind für flüssige Messproben gleich gut anwendbar, wie für gasförmige.
- Als «graue» Detektoren sind die meisten von ihnen teilweise selektiv.

Oft verwendet werden (vgl. Abb. 11):

$\lambda < 3 \mu\text{m}$	Bleisulfid, PbS
$\lambda$ zwischen 3 und 6 $\mu\text{m}$	Indiumantimonid, InSb
$\lambda > 6 \mu\text{m}$	Triglycerinsulfat, TGS

#### 4.3.5. Selektive, pneumatische Detektoren

Der klassische, bis jetzt in den meisten IR-Analysatoren montierte *Luft-Detektor* wurde im Kapitel 3 ausführlich beschrieben (vgl. Abb. 4).

Seine Merkmale sind:

##### a) Vorteile:

- Er ist selektiv, weil mit dem zu messenden Gas gefüllt.
- Er ist empfindlich, weil er nicht nur eine schmale, ausfiltrierte Bande, sondern wenn möglich das ganze Spektrum der Messkomponente benützt.

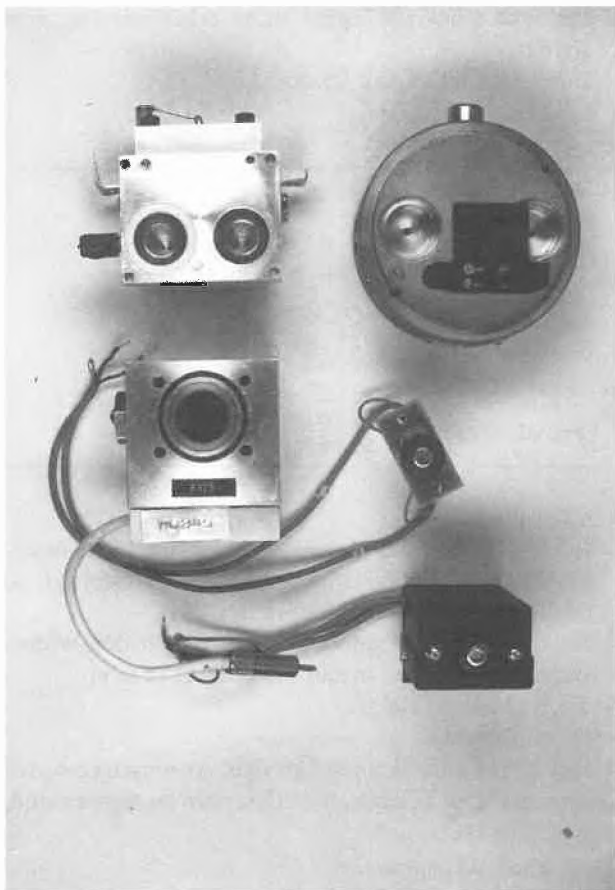


Abb. 11: Detektoren von IR-Analysatoren

links oben = MSA Lira 200  
 links unten = Maihak Unor  
 rechts oben = Hartmann & Braun URAS  
 rechts mitte = Feedback PSA 401  
 rechts unten = Feedback PSA 401 in seinem Gehäuse

– Er kann in speziellen Anwendungen für zwei oder mehrere Gase sensibilisiert werden, Abb. 12.

#### b) Nachteile

- Bei der kleinsten Undichtigkeit verliert er seine Empfindlichkeit.
- Seine Füllung und seine inneren Wände müssen absolut trocken sein. Wie kann aber der Begriff «absolut trocken» quantitativ definiert werden? Man weiss wie schwer sich die letzten Spuren des polaren H<sub>2</sub>O-Moleküls aus einer Wand desorbieren lassen!
- Eine Umsensibilisierung ist nur mittels einer Neufüllung mit einem anderen Gasgemisch möglich, was zwar auch vom Anwender bewerkstelligt werden kann, aber durchaus nicht problemlos durchzuführen ist.
- Es können nur stabile Gase, aber keine Flüssigkeiten, eingefüllt werden. Gase, resp. Dämpfe, die als

unstabil bekannt sind, sind z.B. Acetaldehyd und Cyanwasserstoff\*. Füllungen mit Ersatzgasen, die zum Teil bei den gleichen Wellenlängen absorbieren wie die flüssige Messkomponente, sind oft wegen Querempfindlichkeiten ungünstig bis unbrauchbar.

- Die Membran bei den Kondensatormikrophontypen muss peinlich genau gespannt und justiert werden, sonst wird die Messung unstabil, was sich durch Sprünge oder eine breite Nulllinie bemerkbar macht. Als Membranmaterial bewähren sich 8–20 µm dicke Al-Folien bestens.

Tabelle 6: Angebot an IR on-stream Analysatoren (ohne Gewähr für Vollständigkeit)

Hersteller	Charakteristiken
Anacon	UV-NIR, solid state, Interferenz-Filter, spez. für H <sub>2</sub> O geeignet
Anal. Systems	2 Detektor-Zellen, synchrone Gleichrichtung (Nocken)
Barnes	4 Gase oder Flüssigkeiten, Interferenz-Filter, 1–20 µm
Beckman	klassisch; Optionen: automatischer Nullpunkt und Bereich, Linearisierung
Du Pont	UV-NIR, keine mechanisch bewegten Teile
ERT (Envir. Res. & Techn.)	4 Gase (SO <sub>2</sub> , NO, CO, CO <sub>2</sub> ) ohne Messzelle direkt durch Kamin gemessen, linear, Autokalibration
Feedback	all solid state, Modulator (Chopper), Interferenzfilter, linear
Grubb Parsons	klassisch nach Luft
Hartmann & Braun	Uras, klassisch; Limas (UV-NIR)
Horiba	klassisch nach Luft
Junkalor	Infralyt, klassisch nach Luft, eines der billigsten
Kernforschungszentrum Karlsruhe	ppb bis 100%, log. output
Leeds & Northrup	Thermopile, Glaszelle, neg. Filterung
Lear Siegler	SM 800, «Stack Monitor» misst SO <sub>2</sub> und NO in Abgasen mittels einer sich im Kamin befindenden Optik
Leybold-Heraeus	Binos, 215 Hz, klebstofffrei, Strömungsfühler
Maihak	Unor, klassisch nach Luft
Moisture Syst. Corp.	Quadra-Beam, NIR, Interferenz-Filter, spez. für H <sub>2</sub> O geeignet
MSA	LIRA = Luft InfracRed Analyzer
Onera/Schlumberger	Dto
Perkin-Elmer	IR-Gas-Monitor 675, dispersiv, Ein- bis Vierkanal, Festkörperdetektor, Neuentwicklung erwartet für 1980
Pier	UV-NIR, wie Anacon
Servomex	NIR für Flüssigkeiten
Siemens	Ultramat-Reihe, auch 2 Detektoren hintereinander, Strömungsfühler, Keramik-Strahler
Teledyne	Mod. 514, NIR, all solid state
Thermoelectron	Prosensor, solid state, autocalibration
Wilks	Miran 1, 2; 80 mit Mikrocomputer (8 Komponenten), solide state, Langwegmesszelle mit Goldspiegel in der Zelle
Withof	Okometer-IR, klassisch nach Luft

\* Nach Mitteilung von G. Schunck ist es gelungen, Binos-Detektoren mit extrem reinem und trockenem, stabilem HCN-Gas zu füllen [11].

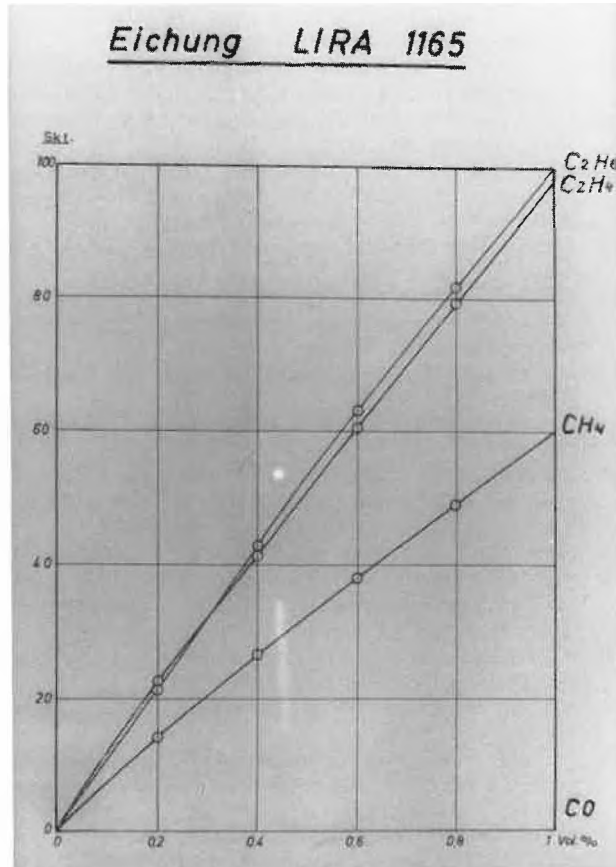


Abb. 12: Kalibrationskurven eines pneumatischen Detektors, der für einen Messbereich von 0–1 Vol. % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sensibilisiert ist. Man beachte die grosse Querempfindlichkeit für CH<sub>4</sub>. CO wird hingegen überhaupt nicht gemessen.

### 5. Angebot an IR on-stream Analysatoren

Das Angebot ist sehr gross. In der Tabelle 6 fehlen einige Fabrikate, die in der Schweiz kaum je anzutreffen sind.

### 6. Kalibration der Gasanalysatoren

Jedes neue oder revidierte Gerät wird bei uns kalibriert und einer Funktionsprüfung unterzogen. Diese kurze Kontrolle ist nicht zu verwechseln mit einem gründlichen Modell-Test, in dem Stabilität, Reproduzierbarkeit, Querempfindlichkeit, Linearität, Totzeit, Rauschpegel, usw. von neuen Typen untersucht werden [19, 20].

Zur Kalibration und zu den erwähnten Prüfungen werden sog. dynamische Gasgemische im Labor hergestellt. Je nach Zusammensetzung, Mengen und Eigenschaften der Gase werden verschiedene Methoden zur Messung der Durchflüsse beigezogen. Die Tabelle 7 gibt einen Überblick über die Vielfalt der Möglichkeiten. Jede Methode müsste kommentiert werden, was aber den Rahmen dieser Abhandlung sprengen würde, deshalb wird auf die Fachliteratur [21] und die

Vorträge der Herren Näff und Anliker verwiesen [22, 23].

Tabelle 7: Dynamische Systeme zur Herstellung von Gasgemischen

Die meist verwendeten dynamischen Mischsysteme sind:

1. Permeationsquellen
2. Diffusionsmethoden
3. Rotameter
4.  $\Delta p$  über Drosseln:  
Kapillare, Orifice, Düse, Fritte («porous plug»), etc.
5. Pulsierende Zugabe (Küken, Schleifen)
6. Pumpen (peristaltische und Kolbenpumpen)
7. Pitot-Rohr
8. Reibungslose Kolben
9. Exponential Dilution Flask
10. Trockene oder nasse Gasuhren
11.  $\Delta T$ -Durchflussmesser
12. WLD- oder Thermistor-Anemometer
13. Turbinendurchflussmesser
14. Laser-Doppler Flow Meter
15. Elektrolytische und chemische Erzeugung einer Spurenkompente

Im Betrieb wird, ausser bei Spurenkonzentrationen, vorwiegend mit statischen Gemischen kalibriert. Jede Messstation ist mit einer Null- und Bereichsgasflasche versehen. So kann periodisch, oder jederzeit auf Verlangen der Betriebsinstanzen, sofort eine Kontrolle durchgeführt werden. Die Gasgemische stellen wir normalerweise selber her und analysieren sie im Labor. Die Flaschen sind absichtlich auffallend angestrichen, damit keine Verwechslungen stattfinden (Abb. 13).



Abb. 13: Eine Messstation (3 IR-Analysatoren Lira 200 in Ex-Ausführung) mit ihren buntgefärbten Kalibriergas-Flaschen.

### 7. Wahl der Probeentnahmestelle und Probenkonditionierung

Es sei hier lediglich erwähnt, dass diese beiden Punkte für das Gelingen einer on-stream Messung ebenso wichtig wie die Wahl der Methode und des Gerätetyps sind.

## 8. Anwendungsbeispiele

Zum Abschluss gibt die Tabelle 8 einige Beispiele von IR-Analysen wieder, die sich in unserem Werk bei gasförmigen und flüssigen Proben seit Jahren bewähren.

Tabelle 8: Anwendungsbeispiele mit Angabe des Messbereiches und der zu messenden Komponente

Gase		
0-20	%	CO
0-20	ppm	CO in NH <sub>3</sub> -Synthesegas, mit Alarm (50 cm Messzelle, 12 [bar])
0-50	%	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> in NH <sub>3</sub>
0-100	%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
0-20	%	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> und C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> in Crackgasgemisch (2 Geräte in Serie, 3 Messströme)
0-1	%	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> in reinem C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
0-2000	ppm	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> in Gemisch (positive kombiniert mit negativer Filterung)
0-5	%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
0-3	%	CH <sub>3</sub> CHO
0-5	%	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
0-1000	ppm	CO <sub>2</sub>
0-2500	ppm	H <sub>2</sub> O in einem Gas (NIR)
0-3	%	CH <sub>4</sub>
0-2	%	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
0-2	%	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Flüssigkeiten		
0-5000	ppm	H <sub>2</sub> O in Lösungsmittel
0-2	%	H <sub>2</sub> O in Lösungsmittel
0-10	%	H <sub>2</sub> O in Essigsäure (Regelung)

## Literaturverzeichnis

- 1 J. Rosales, IR-Prozessanalytik: Die Aufgabenstellung in der Praxis, Tagung über IR-Gasanalysetechnik, Zürich 22.3.1979.
- 2 D.S. Erley und B.H. Blake: Infrared Spectra of Gases and Vapors, Vol. I & II. The Dow Chemical Company (1964).
- 3 R.H. Pierson, A.N. Fletcher und E.St. Ganz: Catalog of Infrared Spectra for Qualitative Analysis of Gases. Anal. Chem. 28 (1956) 1218.
- 4 G. Kuper: Laser-Lidar, was kann es wirklich? Umwelt 1 (1972) 40.
- 5 J.W. Robinson und J.D. Dake: Remote Sensing of Air Pollution by Laser-induced Infrared Fluorescence. Anal. Chimica Acta, 71 (1974) 277.
- 6 H. Hermann, M. Klier, S. Reis und Ch. Werner: Tragbares Lidar für Umweltschutzaufgaben. Feinwerktechnik und Messtechnik, 2 (1979) 87.
- 7 W. Brügel: UR-Spektralgebiet, Beitrag zu «Messen und Regeln in der Chemischen Technik», J. Hengstenberg & al., 2. Auflage, S. 497, Springer Verlag (1964).
- 8 Luft und Lehrer: DRP 730.478.
- 9 K.F. Luft: Über eine neue Methode der registrierenden Gasanalyse mit Hilfe der Absorption ultraroter Strahlen ohne spektrale Zerlegung. Z. techn. Phys. 24 (1943) 97.
- 10 H. Engelhardt: Neuere Methoden der automatischen Gasanalyse. Neue Technik, 5 (1963) 4.
- 11 G. Schunk: Einführung in die Technologie und Technik der photometrischen Gasanalyse unter besonderer Berücksichtigung des Binos-Systems, Tagung über IR-Gasanalysetechnik, Zürich 22.3.1979.
- 12 P.W. Kruse, L.D. McGlauchlin und R.B. McQuistan: Elements of Infrared Technology: Generation, Transmission, and Detection. John Wiley & Sons, New York (1962).
- 13 The Harshaw Chemical Company: Harshaw Optical Crystals. Bull. D-3974 (1967).
- 14 H. Schröder und N. Neuroth: Optische Materialien für den ultravioletten und infraroten Spektralbereich. Schott Information, Heft 4, S. 1 (1967).
- 15 N.J. Harrick: The Internal Reflection Probe. Anal. Chem. 43 (1971) 11.
- 16 N.J. Harrick: Internal Reflection Spectroscopy. Interscience (1967).
- 17 R.J. Hutchinson: Attenuated Total Reflection Technique, paper presented at the symposium "Industrial and Civil Applications of Infrared Technology", June 1977.
- 18 Probe Colorimeter. Brinkmann Bulletin BR 334 B (1975).
- 19 K.E. Hallikainen, W.B. Milligan und N.S. Waner: To Evaluate Analyzer Performance. Hydrocarbon Processing, Feb. (1972) 75.
- 20 R. Faulhaber und J. Staab: Analysengeräte mit Qualitätszertifikat. Techn. Messen atm, 2 (1977) 61.
- 21 G.O. Nelson: Controlled Test Atmospheres. Ann Arbor Science Publ. (1971).
- 22 M. Naeff: Praktische Erfahrungen mit IR-Gasanalytoren im BBC UWS-Labor, Tagung über IR-Gasanalysetechnik, Zürich 22.3.1979.
- 23 W. Anliker: CO- und CO<sub>2</sub>-Bestimmung in Dieselabgas, Tagung über IR-Gasanalysetechnik, Zürich 22.3.1979.
- 24 Prospekte und Unterlagen der Firmen: Anacon Inc., Ashland, Mass. (USA)  
Anal. Systems Co., Pasadena, Cal. (USA)  
Barnes Eng. Co., Stamford, Conn. (USA)  
Beckman Instruments Inc., Fullerton, Cal. (USA)  
Brinkmann Instruments, Westbury, N.Y. (USA)  
DuPont Instr. Product Div., Wilmington, Del. (USA)  
Environmental Res. & Techn. Inc., Concord, Mass. (USA)  
Eocom Corp., Irvine, Cal. (USA)  
Feedback Instr. Ltd., Crowborough, Sussex (GB)  
Grubb Parsons & Co. Ltd., Newcastle Upon Tyne (GB)  
Hartmann & Braun AG, Frankfurt/Main (BRD)  
Horiba Ltd., Kyoto (Japan)  
Junkalor VEB, Dessau (DDR)  
Kernforschungszentrum, Karlsruhe (BRD)  
Lear Siegler Inc., Englewood, Col. (USA)  
Leeds & Northrup, Philadelphia, Pa. (USA)  
Leybold-Heraeus GmbH & Co., Hanau (BRD)  
Mine Safety Appliances Co., Pittsburgh, Pa. (USA)  
Moisture Systems Corp., Hopkinton, Mass. (USA)  
Oriol GmbH, Darmstadt (BRD)  
Perkin Elmer Bodenseewerk GmbH, Ueberlingen (BRD)  
Pier-Electronic GmbH, Hattersheim/M (BRD)  
Schlumberger, Massy (F)  
Servomex Controls Ltd., Crowborough, Sussex (GB)  
Siemens AG, Karlsruhe (BRD)  
Teledyne Anal. Instr., San Gabriel, Cal. (USA)  
Thermoelectron Corp., Waltham, Mass. (USA)  
Wilks Sc. Corp., Norwalk, Ct. (USA)  
Withof GmbH, Kassel (BRD)

## Quantitative Analyse von Biozid-Rückständen



Milan Haering

Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt,  
St. Gallen



Werner Schefer \*

### Abstract

Analytical determinations of residues of biocide substances are of increasing importance in view of their environmental compatibility. The procedures as employed at the "Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research" are outlined and illustrated by an actual example of samples analyzed by our laboratory.

### 1. Einleitung

Chemische Stoffe sind in zahlreichen Ländern gesetzlichen Bestimmungen unterworfen, welche Schäden an Mensch, Tier und Umwelt im weitesten Sinne verhindern sollen. Dabei werden recht verschiedene Wege beschritten, und die Übersicht ist durch die Vielzahl der Erlasse ausserordentlich erschwert. Auch in der Schweiz ist die Regelung alles andere als leicht überschaubar: Es finden sich Bestimmungen über Chemikalien im Giftgesetz, in der Lebensmittel-Gesetzgebung, im Arbeitsgesetz, vor allem auch im Bereich der Landwirtschaft und des Gewässerschutzes. Das in Vorbereitung stehende Bundesgesetz über den Umweltschutz wird, so ist anzunehmen, mit einem Kapitel «Umweltgefährdende Stoffe» eine gewisse Klärung bringen. In prüfmethodischer Hinsicht wird eine Vereinheitlichung unter anderem durch das Chemikalien-Testprogramm der OECD angestrebt; in jenem Gremium werden vor allem die Verfahren zur Erfassung der Toxizität, des Abbauverhaltens und der Akkumulation in der Umwelt bearbeitet.

Um diese ökologisch wichtigen Eigenschaften zu erfassen, ist aber fast immer auch eine ausgereifte chemische Analytik notwendig. Diese ist vor allem mit dem Problem der oft sehr geringen Substanzkonzentrationen bei vielfältigen Störungseinflüssen konfron-

tiert. Sodann sieht sich der Analytiker besonders auf dem Gebiet der bioziden Wirkstoffe, von denen im folgenden die Rede ist, einer ständig zunehmenden Vielfalt der chemischen Verbindungen gegenüber. Es gehört zu den Aufgaben der EMPA, die komplexe Materie in den Rahmen des praktisch Durchführbaren zu bringen und die vom Gesetzgeber aufgeworfenen Fragen mit vertretbarem Aufwand zu beantworten.

### 2. Methodische Grundsätze der Rückstandsanalytik

#### 2.1 Allgemeines

Der steigenden Bedeutung biozider Wirkstoffe für den Schutz von Holz und anderen Werkstoffen trägt auch die Analytik Rechnung, deren Aufgaben jedoch – der grossen Dynamik wegen – nicht ganz unproblematisch sind: Während bei der Gehaltsbestimmung von bioziden Wirkstoffen in formulierten Holzschutzmitteln Anteile in der Grössenordnung Prozente nachgewiesen werden müssen, sind es bei der Identifizierung einer Imprägnierung Hundertstel-Prozente, bei der Untersuchung von Rückständen aber nur noch Bruchteile von Promillen. Bei der Bestimmung von Raumluftkonzentrationen wird man sogar mit Mengen konfrontiert, die im ppb-Bereich oder noch darunter liegen.

Dementsprechend ändern auch die analytischen Methoden für die Bestimmung der Wirksubstanzen: während für die Gehaltsbestimmungen und für Identifizierung die meist weniger empfindlichen spektroskopischen oder kolorimetrischen Methoden voll genügen, werden bei den Rückstands- oder Raumluftkonzentrationsbestimmungen fast ausschliesslich die empfindlicheren gaschromatographischen Methoden angewendet.

Bei einer Analyse der bioziden Rückstände kann der Arbeitsgang in Etappen unterteilt werden: Extraktion, Reinigung der Lösungen, analytische Bestimmung.

#### 2.2 Extraktion des Biozids.

Die Aufgabe der Extraktionsstufe ist es, möglichst selektiv und vollständig den zu untersuchenden Wirkstoff aus der Matrix herauszulösen. Je weniger von der eigentlichen Matrix und allfälligen Begleitstoffen mitextrahiert wird, um so einfacher kann die darauffolgende Reinigungsstufe sein. Obwohl für die meisten Wirkstoffe in der Regel eine Anzahl wirksamer Lösungsmittel angewendet werden kann, reduziert sich – mit Rücksicht auf die Selektivität der Extraktion – die Auswahl an geeigneten Lösungsmitteln manchmal ganz beträchtlich (wenn die Matrix z. B. bedeutsame Mengen Fett enthält, sollten wenn möglich keine fettlösenden Lösungsmittel verwendet werden). Problematisch wird die Extraktion auch dann, wenn der Wirkstoff aus mehreren Isomeren besteht. So z. B. bei Endosulfan, bei dem die alpha-Modifikation in aliphatischen KW-

\* Milan Haering und Dr. Werner Schefer, Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Unterstrasse 11, CH-9000 St. Gallen.

Stoffen relativ gut, das beta-Isomere dagegen ziemlich schlecht löslich ist. Besonders schwierig wird die Extraktion, wenn mehrere Wirksubstanzen mit ganz unterschiedlichen Löslichkeiten bestimmt werden müssen. Hier bleibt manchmal nichts anderes übrig, als mehrere Proben des gleichen Musters mit unterschiedlichen Lösungsmitteln zu extrahieren.

Probleme ganz besonderer Art bereiten Substrate mit grosser aktiver Oberfläche, wie z.B. Stärke oder cellulosische Materialien. Wird von deren Oberfläche der lokal etwas aufkonzentrierte Wirkstoff in Lösung gebracht, so kann es infolge Redeposition bzw. chemisorptionsähnlicher Kräfte zu einer feinen, regelmässigen Verteilung der Wirksubstanz über die ganze Oberfläche der Matrix kommen. Sind echte Chemisorptionsvorgänge im Spiel, so ist es praktisch unmöglich, eine quantitative Extraktion zu erreichen.

Zu jedem Analysengang gehört eine entsprechende Kontrolle der Effizienz. So wird z.B. der Wirkungsgrad der Extraktion eines bestimmten Wirkstoffes aus der Matrix durch Aufpfropfen von Material mit bekannter Dosis des Insektizids und durch den Vergleich dieser Dosis mit der extrahierten Menge bestimmt.

Je nach Beschaffenheit der Probe werden die Muster in Soxhlet-Apparaten, unter dem Rückfluss oder in schnell rotierenden Mixern, in denen die Materialien zu einer sehr feinen Suspension zerkleinert werden, extrahiert. Für serienmässige Analysen sind besonders die schnellen und hochwirksamen Turbomixer von Bedeutung.

Zur Abtrennung der extrahierten Probe stehen Filtration oder Zentrifugieren, in seltenen Fällen Wasserdampfdestillation zur Auswahl. Während z.B. Glasfritten wegen ihres geringen Adsorptionsvermögens kaum Anlass zu ernstlichen Verlusten an der zu bestimmenden Substanz geben (wohl aber zu Kontaminationen), sind für Papierfilter ausser der Kontaminationsgefahr im vollen Umfang auch die für Stärke geltenden Vorbehalte zu beachten.

### 2.3 Reinigung ("clean up")

Die Reinigungsstufe stellt an den analytischen Chemiker besondere Anforderungen, denn sie ist es, die manchmal über das Gelingen der ganzen Analyse entscheidet. Nicht nur höchst reine, rückstandsfreie Lösungsmittel und peinliche Sauberkeit während der Arbeit, sondern auch solide Kenntnisse der zur Auswahl stehenden Lösungsmittel und deren Verhalten, Kenntnisse von Eigenschaften der verschiedensten Wirk- und Begleitstoffe, sowie Erfahrung in physikalischen und chemischen Trennungsmethoden sind erste Voraussetzung für die Ausarbeitung einer brauchbaren, schnellen und verlustarmen Reinigungsmethode.

Eine der beliebtesten Reinigungs- bzw. Trennungsmethoden ist das Ausschütteln und *Verteilen* zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln. Von wenigen Ausnahmen abgesehen (z.B. Ausschüt-

teln von chlorierten Phenolen [1] aus Hexan-Lösungen mit Hilfe von alkalischen wässrigen Lösungen) verlaufen diese Extraktionen nur selten quantitativ [2], lassen sich jedoch durch geschickte Anordnung in ihrer Effizienz weitgehend beeinflussen [4]: Ein mehrmaliges Ausschütteln mit kleineren Lösungsmittel-Portionen bringt grössere Ausbeuten als einmaliges Ausschütteln mit der gleichen (Gesamt-)Menge des gleichen Lösungsmittels. Eine weitere Steigerung der Extraktionsausbeute wäre durch fraktioniertes Ausschütteln zwar möglich, der enorme Arbeitsaufwand erlaubt aber kaum eine praktische Anwendung. Ausserdem werden bei Lösungsmittel-Paaren, die teilweise mischbar sind, immer wieder Verunreinigungen in die gereinigte Lösung hineingeschleppt. Auch Emulsionsbildung kann den Reinigungseffekt empfindlich herabsetzen.

Relativ verbreitet sind auch die verschiedensten *chromatographischen Reinigungsmethoden*: Papierchromatographie, Dünnschichtchromatographie, Säulenchromatographie und in besonders schwierigen Fällen die Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC). Während die Dünnschicht- und grösstenteils auch die Papierchromatographie mit Vorteil bei Wirkstoffen Anwendung finden, welche anschliessend mit einer kolorimetrischen Methode direkt auf dem Papier oder auf der DC-Platte bestimmt werden können, sind die Säulenchromatographie und HPLC besonders für Reinigungs- oder Trennungszwecke geeignet. Aber auch aus einem Papierchromatogramm lässt sich die entsprechende Rf-Zone ausschneiden und der isolierte Wirkstoff mit einem geeigneten Lösungsmittel wieder in Lösung überführen.

Die Säulenchromatographie entwickelt sich zu einer beliebten [5, 6] End-Reinigungsmethode, welche die letzten Reste des extrahierten Substrates (z.B. Milchfett, Heu-Farbstoffe, Harzanteile aus Holz usw.) beseitigen kann. Auch hier ist besondere Vorsicht am Platze, wenn es sich um Wirkstoffe handelt, die aus mehreren isomeren Formen (wie z.B. alpha- und beta-Endosulfan) bestehen, da die einzelnen Säulen-Füllmaterialien zum Teil sehr unterschiedliches Adsorptionsverhalten gegenüber den einzelnen Isomeren aufweisen und auf diese Weise das ursprüngliche Isomeren-Verhältnis auch grundlegend verändern können.

In der Reinigungsstufe relativ wenig vertreten sind die *Destillationsmethoden*: die azeotrope, die Wasserdampf- sowie die Extraktions-Destillation. Obwohl diese Methoden eindeutige Vorteile bieten, wie z.B. eine saubere Abtrennung von Spuren von chlorierten Kohlenwasserstoffen oder chlorierten Phenolen auch aus dem kompliziertesten Gemisch, fanden sie wegen der etwas umständlichen und für Reihenanalysen ungeeigneten Präparation relativ wenig Verbreitung. Bei Wirkstoffen, die leicht hydrolytisch gespalten werden können, ist dagegen die Wasserdampfdestillation ungeeignet.

### 2.4 Analytische Bestimmung

Für die eigentliche analytische Bestimmung der Biozid-Rückstände kommen neben den (meist weniger genauen) biologischen besonders die kolorimetrischen, chromatographischen oder elektrochemischen Methoden in Frage.

Die grösste Verbreitung hat dabei die *Gaschromatographie* erfahren; dies besonders wegen ihrer hohen Empfindlichkeit und, insbesondere in Kombination mit den elementspezifischen Detektoren, auch wegen ihrer weitgehenden Selektivität. Eine gewisse Einschränkung gilt für Wirkstoffe, die sich bei höheren Temperaturen leicht zersetzen (gute Hinweise auf die thermische Stabilität der Wirksubstanzen gibt z. B. die Differentialkalorimetrie). Die hohe Empfindlichkeit der GC-Methoden setzt aber eine besonders wirksame Reinigung der zu analysierenden Lösungen voraus.

Die *Kalorimetrie* besitzt bestimmte Vorteile für kleinere analytische Laboratorien, zumal der Trennungs- und Bestimmungsvorgang zum Beispiel auf der gleichen Dünnschichtplatte rasch und einfach stattfinden können; sie bleibt jedoch für Wirkstoffe vorbehalten, die eine möglichst empfindliche, spezifische und störungsunanfällige Farbreaktion geben können. Aus diesem Grund werden die kolorimetrischen Methoden besonders in erprobten, wenig ändernden Routineanalysen angewendet. Mit der auf Mikromengen ausgerichteten HPDC können prinzipiell auch die hohen Empfindlichkeiten der Gaschromatographie erreicht werden.

Von den *elektrochemischen Methoden* hat in Spezialfällen die Polarographie eine nicht unbedeutende Stellung erlangt; auch hier ist jedoch eine wirksame mit dem clean-up für ECD-Bestimmungen vergleichbare Vorreinigung der Lösungen unumgänglich, da schon geringe Spuren eines aus der Matrix mitextrahierten Begleitstoffes die Bestimmung empfindlich stören oder gar verunmöglichen können. Das Spektrum dieser Begleitstoffe kann besonders bei Naturprodukten nicht nur sehr breit sein, sondern sich auch von Probe zu Probe ändern, so dass die Anwendung von polarographischen Methoden aus praktischen Gründen den Analysen von kleinen Serien der gleichen Matrix vorbehalten bleibt.

### 3. Beispiel einer Rückstandsanalyse in Heu und Milch

Die Bedeutung der Rückstandsbestimmungen sei an einem praktischen Beispiel erläutert:

Wird Heu in einer Scheune gelagert, deren Wände vorher mit Holzschutzmitteln imprägniert wurden, so gelangt ein Teil der im Holzschutzmittel enthaltenen Wirkstoffe über die Luftphase in das Futter. Darüber hinaus lassen sich Rückstände noch in der von den Versuchstieren gewonnenen Milch [3] nachweisen:

So wurden in einer ca. 1200 m<sup>3</sup> umfassenden Scheune mit einem Verhältnis Volumen zu Wandfläche von

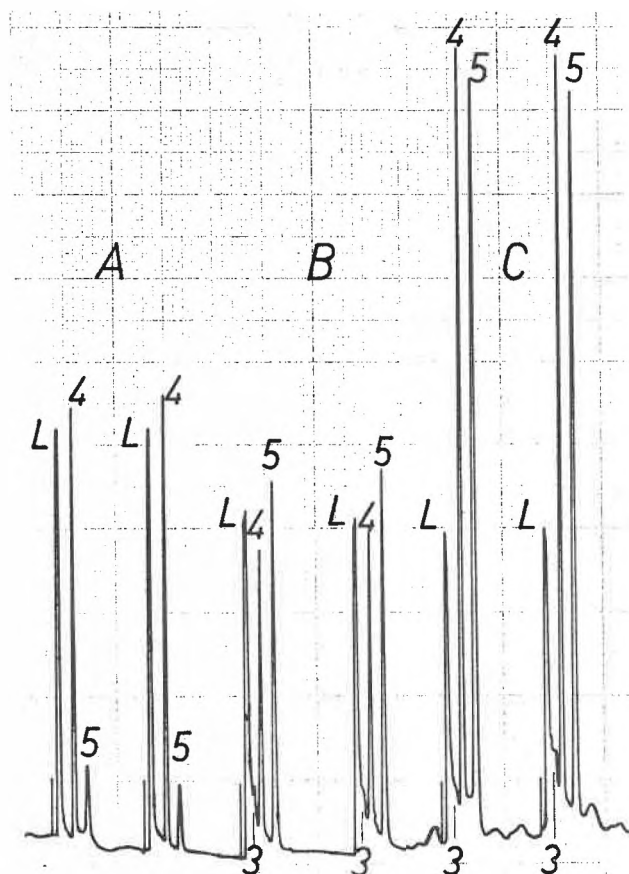


Abb. 1: Heu-Untersuchung, jeweils 1  $\mu$ l Lösung, Abschwächung 128

L - Lösungsmittelpeak

A - Standard, entsprechend einer Kontamination mit 33 ppb Tetrachlorphenol

B - Heu-Probe, mit 21,6 ppb Tetra- (4) und mit 21,0 ppb Pentachlorphenol (5) kontaminiert

C - Heu-Probe, mit 54,5 ppb Tetra- und mit 42,2 ppb Pentachlorphenol kontaminiert

Bei den Versuchen B und C sind auch schwache Andeutungen von Trichlorphenol (3) sichtbar.

1,6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> die Wände mit einem tetra- und pentachlorphenolhaltigen Holzschutzmittel behandelt. Der Anstrich wurde mit durchschnittlich 300 g/m<sup>2</sup> eines Mittels durchgeführt, das 5% PCP enthält. Nach der Imprägnierung wurde die Scheune vor dem Einbringen des Heus sechs Wochen gelüftet.

Das kontaminierte Heu wurde mit Hexan/Äthylacetat extrahiert und mittels Hexan/Acetonitril-Verteilung vorgereinigt. Die Milchproben wurden mit Hexan/Diäthyläther extrahiert und ebenfalls mit einer Verteilung zwischen Hexan und Acetonitril gereinigt. Anschliessend wurden die vorgereinigten Lösungen alkalisch ausgeschüttelt und acetyliert.

Die eigentliche gaschromatographische Bestimmung erfolgte mit einem PE 3920 B Gaschromatograph in einer 1 m Glassäule, belegt mit 2,5% SE-30. Die Temperaturen betragen 240°C im Injektorblock, 220° Säü-

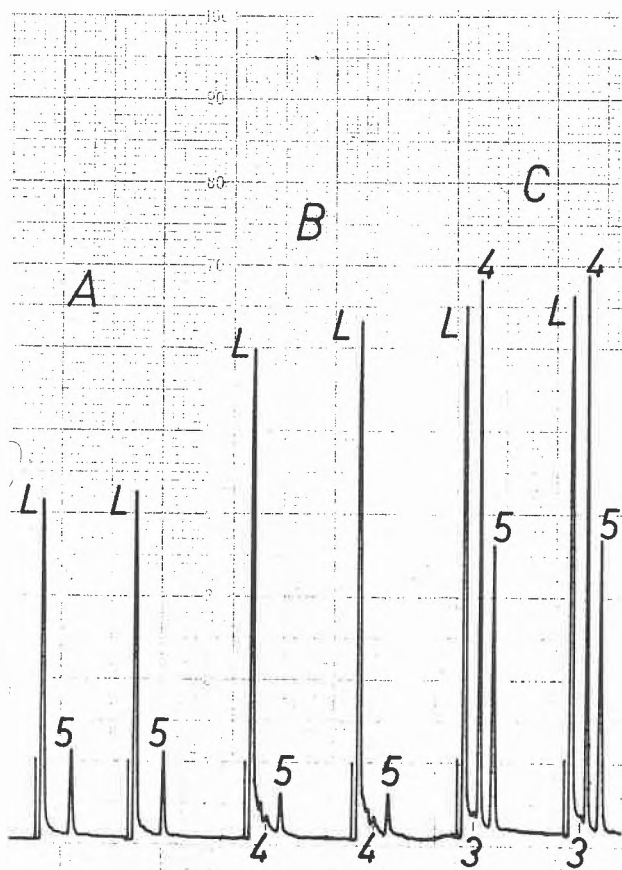


Abb. 2: Milch-Untersuchung, jeweils 1 µl Lösung, Abschwächung 128

L - Lösungsmittelpeak

A - Standard, entspricht einer Kontamination mit 5 ppb Pentachlorphenol

B - Milch, mit 2,3 ppb Penta- und mit weniger als 1 ppb Tetrachlorphenol kontaminiert

C - Milch, mit 32 ppb Tetra- und 16,7 ppb Pentachlorphenol kontaminiert

Im Gaschromatogramm C sind Spuren von Trichlorphenol sichtbar.

le, 265° Manifold und 275°C im ECD-Detektor. Bei dieser Versuchsanordnung lag die Nachweisgrenze um 2 ppb.

#### Analysenergebnisse:

Nach vier Monaten Lagerung wurde die Konzentration von Chlorphenolen in dem gelagerten Heu mit durchschnittlich 200 ppb ermittelt; die Kontamination nahm jedoch in Richtung Wand zu und erreichte an der mit Holzschutzmittel behandelten Wand Werte zwischen 850 und 1400 ppb.

Der «normale» Gehalt an Chlorphenolen in der Milch von Versuchstieren, die zwar mit frischem Gras gefüttert wurden, jedoch zum Teil auch die mit PCP

kontaminierte Luft aus der Scheune einatmeten, lag zwischen 35 und 40 ppb. Demgegenüber erhöhte sich die Kontamination der Milch nach einwöchiger Fütterung mit dem in der behandelten Scheune gelagerten Heu auf Werte von 160 bzw. 450 ppb (siehe Abb. 1 und 2).

Die Nachweisgrenze der Wirkstoffe bewegte sich um 2 ppb (2 Mikrogramm/Liter Milch), und die absolute Menge der Wirkstoffe, die sich gerade noch nachweisen liess, betrug ca.  $1 \cdot 10^{-13}$  Gramm.

Interessant sind in diesem Beispiel die relativen Mengenanteile von Penta- und Tetrachlorphenol. Während im angewendeten Holzschutzmittel das Verhältnis von Penta- zu Tetrachlorphenol 65 : 35 betrug, sank dieses in den untersuchten Heu auf 40 : 60 (relative Anhäufung des leichter flüchtigen tetrasubstituierten Derivates). In der Milch wurden dagegen Verhältnisse von rund 75 : 25 bei Fütterung mit Gras bzw. von rund 40 : 60 bei Fütterung mit dem kontaminierten Heu ermittelt (schnellere Ausscheidung des Tetrachlorphenols durch die Milch).

#### Zusammenfassung

Die Umweltverträglichkeit chemisch-technischer Erzeugnisse gelangt durch Bundesgesetze und kantonale Vollzugserlasse zunehmend in den Blickpunkt. Im Rahmen der Materialprüfung ist dabei unter anderem die Neigung biozider Wirksubstanzen zur Bildung von Rückständen zu beurteilen. Die an der Abteilung Chemie der EMPA St. Gallen angewendete Analytik wird in den Grundzügen beschrieben und an einem praktischen Untersuchungsfall erläutert.

#### Literaturverzeichnis

- 1 Chau, A.S. und Coburn, J.A.: Determination of Pentachlorophenol in Natural and Waste Waters, JAOAC 57 (1974) 389.
- 2 Chiba, M. und Morley, H.V.: Studies of Losses of Pesticides During Sample Preparation, JAOAC 51 (1968) 55.
- 3 Gabica, J., Watson, M. und Benson, W.W.: Rapid Gas Chromatographic Method for Screening of Pesticide Residues in Milk, JAOAC 57 (1974) 173.
- 4 Keil, B.: Labortechnik der organischen Chemie, 1954, Verlag der tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften Prag.
- 5 Law, L.M. und Goerlitz, D.F.: Microcolumn Chromatographic Cleanup for the Analysis of Pesticides in Water, JAOAC 53 (1970) 1276.
- 6 Mills, P.A., Bong, B.A., Kamps, L.R. und Burke, J.A.: Elution Solvent System for Florisil Column Cleanup in Organochlorine Pesticide Residue Analyses, JAOAC 55 (1972) 39.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

*Bergougnan Michel Bernard Jacques*, Dr. chem. ETHZ, 2 Rue du Dr. Roux, F-69310 Pierre Benite (France)

*Epple Daniel*, Dipl. chem. Ing. ETH, Assistent, Sihlquai 65, 8005 Zürich

*Joppich Markus*, Dr. sc. techn., dipl. Chem. ETH, 8 Chiswick Road, Abt. 31, Brookline, MA 02146

*Lottenbach Willi*, dipl. Chem. ETH, Doktorand, Sillerwies 10, 8053 Zürich

*Rákóczi Ferenc*, dipl. Ing. Chem., Doktorand, Grünauring 20/14.2 8064 Zürich

*Sonoda Takaaki*, Dr. chem., Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1, BRD. Bis Ende August 1981: Techn.-Chemisches Laboratorium ETH-Zentrum, 8092 Zürich. Ab September 1981: Research Institute of Industrial Science Kyushu University 86, Hakozaki, Fukuoka 812, Japan

*Weidmann Beat*, dipl. chem. ETH, Doktorand, Haselweg 1, 5312 Döttingen

*Widler Leo*, dipl. chem. ETH, Doktorand, Bergstrasse 1, 8157 Dielsdorf

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

## Chronik

### Ehrungen

#### Erster Schweizer Träger der Ritter von Prechtl-Medaille

Die Technische Universität Wien verlieh am 30. Mai 1980 die *Johann Joseph Ritter von Prechtl-Medaille* an Prof. Dr. *Rudolf Braun*, Ordinarius für Abfallbeseitigung an der ETH Zürich und Abteilungsleiter der EAWAG (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz). Die Medaille wird von der Technischen Universität Wien zu Ehren ihres Gründers für hervorragende Leistungen auf dem Gebiete der Naturwissenschaften und der technischen Wissenschaften verliehen.

Prof. Rudolf Braun, derzeit Präsident der Schweizerischen Vereinigung für Gewässerschutz und Lufthygiene, setzt sich seit über 25 Jahren unermüdlich für den Schutz und die Erhaltung gesunder Gewässer und für eine umweltgerechte Abfallwirtschaft ein.

## Veranstaltungen

### Inland

#### Endlagerung radioaktiver Abfälle – eine Standortbestimmung aus schweizerischer Sicht

durchgeführt im Kursaal Bern am 20./21. Oktober 1980

Die Veranstaltung richtet sich an Mitarbeiter und Kader der

Elektrizitätswirtschaft, der Industrie und der Wirtschaft ganz allgemein, die sich über den aktuellen Stand auf einem sich rasch entwickelnden und entscheidenden Gebiet auf dem laufenden halten sollten. Ferner sind alle Persönlichkeiten aus Behörden und Politik angesprochen, die an Entscheidungen in Energiefragen sowie in Abfallfragen teilhaben. Ihnen will die Informationstagung den nötigen Überblick verschaffen, damit sie sich eine eigene Meinung auf sachlicher Grundlage bilden können. Schliesslich gibt die Veranstaltung Wissenschaftlern und besonders Geologen die Gelegenheit, sich über den Stand der Forschungsarbeiten auf einem interdisziplinären Gebiet zu informieren.

Auskünfte durch:

Frl. V. Werthmüller oder Frau M. Ender, Sekretariat, Schweiz. Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern (Tel. 031/22 58 82)

Anmeldungen bis 10. Oktober 1980 an:

*Schweizerische Vereinigung für Atomenergie (SVA) Postfach 2613, 3001 Bern*

#### Auswerten von Daten (Auswertungsverfahren)

Kurs A 2.3.

durchgeführt an der Schweiz. Fachschule für Betriebsfachleute SFB, Enzianweg 4, 8048 Zürich am

29. September bis 3. Oktober 1980

Teilnehmerkreis:

Sachbearbeiter auf dem Gebiet der Qualitätssicherung, der Produktion, der Entwicklung und der Konstruktion.

Auskünfte durch die Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung, Postfach 2613, 3001 Bern, Tel. 031/22 03 82

#### Qualität – ein Wirtschaftsfaktor

##### Qualitätssicherung – eine Führungsaufgabe

Kurs B 4.2 im Hotel Gurten-Kulm, Bern, am 18.–19. September 1980

Das Unternehmer-Seminar soll in erster Linie von Führungskräften besucht werden, die die Unternehmenspolitik beeinflussen, d. h. Unternehmer, Firmenchefs, Werkleiter, technische Leiter, Einkaufs- und Verkaufschefs, Beauftragte von Verbänden, Wirtschaftsgruppen und Behörden.

Referenten:

– Prof. Dr. rer. nat. *Walter Masing* (Gesamtleitung)  
Vorsitzender der Deutschen Gesellschaft für Qualität. Honorarprofessor an den Techn. Universitäten Berlin und Stuttgart für das Fachgebiet «Qualitätslehre»

– Dr. rer. nat. *Hans Dieter Seghezzi*  
Vorstandsmitglied für Forschung und Entwicklung der Hilti-Unternehmensgruppe in Schaan. Vizepräsident der SAQ.

– Dipl. Masch.-Ing. ETH *Alfred P. Aepli*  
Abteilungschef Qualitätssicherung Konzerngruppe Schweiz der AG Brown Boveri & Cie, Baden.

– Dr. oec. publ. *Jürg Spühler*  
«Zürich» Versicherungs-Gesellschaft in Zürich, Leiter der Abteilung Produkte-Entwicklung Unternehmungen.

– Dipl. Masch.-Ing. HTL *Fritz Schlupe*  
Zentrale Stabsstelle «Qualitätssicherung» der BBC-Konzerngruppe Schweiz.

#### Öffentliche Vorlesungen an der ETH Zürich

Die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich bietet auch im kommenden Wintersemester jedermann Gelegenheit, ver-

schiedenste Vorlesungen und Kurse zu besuchen. Als Auszug aus dem grossen 300seitigen Semesterprogramm sind deshalb in Form einer einfachen Broschüre (Preis 50 Rappen, erhältlich bei der ETH-Rektoratskanzlei) jene Vorlesungen veröffentlicht worden, welche ein weiteres Publikum interessieren könnten. Neben Vorlesungen der Abteilung XII über Philosophie, Psychologie, Pädagogik, Literatur und Sprachkursen in den modernen Fremdsprachen inklusive Russisch und Arabisch, werden Vorlesungen über Kunst, Musik, Geschichte, Politik und Gesellschaft sowie auch über Wirtschaft und Recht angeboten. Neben diesen geistes- und sozialwissenschaftlichen Vorlesungen werden in diesem Programm auszug ferner verschiedenste allgemeinverständliche Vorlesungen anderer ETH-Abteilungen aus den Bereichen Bauingenieurwesen, Mathematik und Physik sowie der Naturwissenschaften aufgeführt. Grundsätzlich kann das Publikum Veranstaltungen aller Fachabteilungen besuchen. Details über deren Inhalt und notwendige Vorkenntnisse können dem Semesterprogramm (Fr. 4.-) und dem Katalog der Lehrveranstaltungen (Fr. 4.-) entnommen werden. Beide Schriften sind ebenfalls bei der ETH-Rektoratskanzlei erhältlich.

Hörer können sich an der Kasse F 66.5 im ETH-Hauptgebäude einschreiben: Montag-Freitag, 9-11 und 14-16 Uhr (3.11.-7.11.80 auch 16-18 Uhr). Einschreibungen können auch durch Einzahlung der Gebühren auf das Postcheckkonto 30-520 der ETH Zürich erfolgen. Auf dem Abschnitt für den Empfänger sind die Nummern der zu belegenden Vorlesungen zu vermerken, worauf dem Absender ein quittiertes Einschreibeformular zugestellt wird. Die Einschreibgebühr beträgt Fr. 8.- pro Vorlesungsstunde, Fr. 12.- pro Praktikumswochenstunde für das ganze Semester. Der Veranstaltungsbesuch bis Ende der zweiten Semesterwoche ist ohne Einschreibung gestattet.

Auskunft:

Rektoratskanzlei, Rämistrasse 101, ETH-Zentrum, 8092 Zürich, Telefon 01/256 22 11.

### Farb- und Glanzmessung als Sicherheit für Qualitätsstandards

Im November 1980 veranstaltet die Dr. Lange AG in Zürich eine weitere Seminarreihe zum Thema Farb- und Glanzmessung. Das 1-Tages-Seminar ist kostenlos und wird regional in verschiedenen Städten durchgeführt.

Festgelegte Normwerte und ihre Überprüfung erleichtern die Zusammenarbeit zwischen Auftraggeber und Auftragnehmer. Ziel des Seminars ist daher die praxisbezogene Information über bessere Qualitätskontrollen, ihre Notwendigkeit und systematisierte Anwendung.

Die Seminarreihe dürfte besonders interessant sein für alle Bereiche und Erzeugnisse, bei denen die Farbe und der Glanz eine Rolle spielen, also für Farben und Lacke, Lebensmittel, Kunststoffe, Metalloberflächen, Papierindustrie etc.

Anmeldeschluss ist der 15.10.1980. Programme unter Angabe des Tagungsortes werden den Teilnehmern rechtzeitig zugeschickt. Anmeldungen sind zu richten an:

Dr. B. Lange AG, Badenerstrasse 734, 8048 Zürich, Tel. 01/644180.

### Ausland

#### 7. Darmstädter Kunststoff-Kolloquium

Technische Kunststoffe

Eigenschaften - Verarbeitung - Anwendung

findet statt in Darmstadt am 1./2. Oktober 1980.

Auskünfte und Anmeldung:

Deutsches Kunststoff-Institut, Schlossgartenstrasse 6 R, D-6100 Darmstadt

### Veranstaltungen des Vereins Deutscher Ingenieure

Datum/Ort	Thema	Veranstalter
8. Okt. 80 Duisburg	Durchflussmesstechnik - 50 Jahre Normen und Richtlinien	VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Regelungstechnik
14.-17. Okt. 80 Düsseldorf	6th IFAC/IFIP International Conference on Digital Computer Applications to Process Control	VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Regelungstechnik
3.-4. Nov. 80 Aachen	Technologien zur Verringerung des Erdölverbrauchs	VDI-Gesellschaft Energietechnik in Zusammenarbeit mit der Wissenschaftlichen Gesellschaft für Umwelt
4.-5. Nov. 80 Neu-Ulm	Kunststoffe im Betonbau	VDI-Gesellschaft Bautechnik in Zusammenarbeit mit dem Deutschen Betonverein e. V.
10.-11. Nov. 80 Düsseldorf	Naturwissenschaft und Technik im Unterricht	VDI-Hauptgruppe Der Ingenieur in Beruf und Gesellschaft
26.-27. Nov. 80 Baden-Baden	Entgasen von Kunststoffen/Devolatilisation of plastics. 7. Jahrestagung des Fachbereiches Aufbereitungstechnik	VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik
8.-9. Dez. 80 Düsseldorf	GVC-Vortragstagung Beseitigung von Industrieabfällen	VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen

Auskünfte durch:

Verein Deutscher Ingenieure, Abt. TO, Graf-Recke-Strasse 84, Postfach 1139, 4000 Düsseldorf 1

### Buchbesprechungen

#### Topics in Current Chemistry

Vol. 81: Large Amplitude Motion in Molecules I. Managing Editor: *F.L. Boschke*, 1979. 30 figs., 26 tables with many mathematical appendices, IV + 180 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York. Cloth DM 88,-.

Vol. 82: Large Amplitude Motion in Molecules II. Managing Editor: *F.L. Boschke*, 1979. 52 figs., 31 tables, IV + 184 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York. Cloth DM 88,-. The two volumes form a coherent ensemble. The tiny nuclei in a molecule do not remain in a static constellation, but perform vibrations over distances several orders of magnitude larger than the precision of measured average internuclear distances. For reasons related to the electronic structure, some molecules perform particularly large amplitudes. The idea of *almost* possessing a high symmetry is rather incommensurable with applied group theory, but *Frei, Bauder* and *Günthard* expose the isometric group of non-rigid molecules with gallant bravery. The famous group in Oslo working on electron diffraction of gaseous molecules treats the detection of large-amplitude motion thoroughly. In the second volume, the conformational behaviour of cyclic organic molecules is investigated by low-frequency vibrational spectra. Finally, *Sørensen* presents in great detail a new, quite subtle, approach to the Hamiltonian operator of non-rigid molecules. These two volumes can be recommended to any chemist wanting to have his ideas of molecular structure refreshed and clarified.

*C.K. Jørgensen*

**ABC der Potentiometrie**

Von *F. Oehme* und *H. v. Werra*. 1977. 140 Seiten. Herausgegeben von Polymetron AG, Hombrechtikon. Taschenbuchformat Fr. 8.–.

**ABC der Konduktometrie**

Von *F. Oehme* und *R. Bänninger*. 1979. 128 Seiten. Herausgegeben von Polymetron AG, Hombrechtikon. Taschenbuchformat Fr. 8.–. Die beiden Taschenbücher – es handelt sich um Separatdrucke aus der Zeitschrift *Chemische Rundschau* – sind kleine Lexika für den Praktiker. Unter 144 (ABC der Potentiometrie) resp. 110 (ABC der Konduktometrie) Stichworten werden die wichtigsten Fachbegriffe kurz erläutert, durch Querverweise miteinander verbunden und durch Literaturangaben ergänzt. Insbesondere enthalten die reich illustrierten Bändchen viele messtechnische Hinweise, die man in umfangreicheren Lehrbüchern der physikalischen und analytischen Chemie meist vergebens sucht. Ob schon im technischen Bereich verständlicherweise vor allem Verfahren und Geräte der Polymetron AG in den Vordergrund gestellt werden, braucht der Benutzer der beiden «ABC» deswegen nicht dem Kundenkreis des Herausgebers beizutreten.

Wenn wir nachstehend einige Bemerkungen anbringen, die in einer Neuauflage berücksichtigt werden könnten, soll damit der Wert der beiden Schriften nicht geschmälert werden.

ABC der Potentiometrie, S. 30: Der Abschnitt «Chinhydronelektrode» sollte präziser gefasst werden. S. 36 oben: Es fehlt die nötige Dimensionsangabe für  $\kappa$  ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ). ABC der Konduktometrie, S. 41: Die Einführung der Ionenbeweglichkeit  $I$  ist u. E. nicht nötig, da man die Begriffe «molare Leitfähigkeit» und «Äquivalentleitfähigkeit» leicht auf jede beliebige Ionensorte beziehen kann.

Zum Schluss sei noch auf den nützlichen Tabellenanhang mit Eichlösungen und Leitfähigkeiten hingewiesen. *M. Brönnimann*

**Lecture Notes in Chemistry**

Vol. 10: Charge Transfer Processes in Condensed Media. By *Jens Ulstrup*. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. 1979. XXXII + 419 pages and figs. Soft cover DM 39.–.

Charge transfer processes in liquid and solid media are of importance in chemical, biological, and physical studies of molecules, which are exposed to strong interaction forces from the surrounding medium. Results towards the formulation of quantum mechanical theory of such processes have only recently been achieved. In this Lecture Note the author extensively reviews some basic theoretical aspects of elementary chemical processes in the condensed media. The theoretical treatment extends the multiphonon representation of continuous media, quantum mechanical formulation of rate theory, effect of intramolecular modes to electron transfer processes, atom group transfer and higher order processes in chemical electron transfer reactions. To illustrate the applicability of a «unified» quantum theory, a considerable amount of experimental data is presented and analyzed by the theory and particular attention is focused on those systems for which a classical description is inadequate. In the last two chapters, the fundamental properties of electrochemical reactions are reviewed and a quantum mechanical formulation of electrode kinetics is presented. Furthermore, the applicability of the present rate theory to biological systems is discussed, in particular to biological processes including conformational fluctuations.

The literature cited in this Lecture Note is also very extensive (394 citations) and is useful for further studies.

This Lecture Note is therefore highly recommendable as reference work both for theoreticians and experimental chemists of various fields to follow recent theoretical developments in treating molecules and transfer processes in condensed media.

*Tae-Kyu Ha*

**Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie**

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe-Organic Compounds. Part C 3. Chief Editor: *Ulrich Krücker*. 1980. 42 ills. X + 196 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price bound: DM 456.–.

Der neue, jetzt vollständig in englischer Sprache geschriebene Band C 3 des Monumentalwerkes über Eisenorganische Verbindungen enthält die Beschreibung von rund 400 Verbindungen, welche zwei Eisenatome enthalten. Die Datensammlung des vorliegenden Bandes erfasst zweikernige Eisenkomplexe mit C-Zahlen von 10 bis 116. Zur Hauptsache werden die Bildungsreaktionen der einzelnen Substanzen, bzw. Substanzgruppen skizziert und als Steckbrief die relevanten spektroskopischen Daten zusammengestellt. Allfällige komplette Kristallstrukturbestimmungen sind detailliert wiedergegeben. Über das chemische Verhalten finden sich dagegen recht spärliche Informationen. Im ersten Teil des Bandes wird über zweikernige Komplexe berichtet, deren  $\text{Fe}(\text{CO})_n$ -Einheiten über einen  $^4\text{L}$ -Liganden verknüpft sind.  $^5\text{L}$ -Brücken sind Gegenstand des zweiten Kapitels, das allerdings erst in einem nachfolgenden Band (oder Bänden) abgeschlossen werden wird.

*A. Ludi*

**Reaktionszwischenstufen der Organischen Chemie**

Von *N. S. Isaacs*. 1979. Ca. XII, 408 Seiten mit 33 Abbildungen und 69 Tabellen. Verlag Chemie Weinheim/New York. Broschur DM 68.–.

Cette traduction allemande de l'original anglais est d'une utilité quotidienne incontestable aussi bien pour l'étudiant doctorant que pour le chercheur. Tous les thèmes traditionnels y sont traités. Les explications données, parfois sur des sujets épineux et controversés, sont en règle générale directes, lucides et convaincantes. Le texte est agréable à lire et les dessins sont nets et bien faits. Fait important, il contient des renvois à la littérature qui sont adéquats et brefs. Pour le prix de DM 68.– c'est une très bonne acquisition et je recommande ce livre sans réserve.

*C. W. Jefford*

**Physical Chemistry of Fast Reactions**

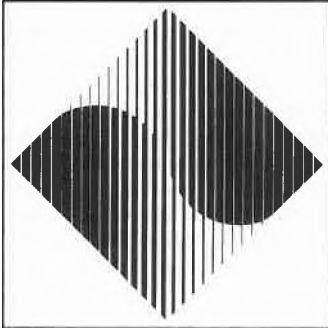
Vol. 2: Reaction Dynamics. By *Ian W. M. Smith*. 1980. XIII + 277 pages. Plenum Press New York and London. Price bound: \$ 32.50.

The series editor of "Physical Chemistry of Fast Reactions" *B. P. Levitt* is also the editor of volume 1: Gas Phase Reactions of small Molecules" which is mainly concerned with fast reactions of small molecules in the gas phase as studied by rather conventional techniques such as flash photolysis, the shock tube and discharge-flow methods. In volume 2 one is concerned with more detailed information about elementary reactions and their interpretation, with state-to-state chemistry as the ultimate scientific goal. The influence of selective excitation on chemical reaction rates and the disposal of energy among the reaction products of elementary reactions are reviewed in detail. Classical trajectory studies and information theoretical analysis are used for comparison with the experimental results. New experimental techniques involving nozzle beams, laser excitation and sensitive emission spectroscopy are clearly discussed with some emphasis on chemical lasers. The results presented are chosen to illustrate a particular theory rather than to attempt a comprehensive review. Volume 2 in this series may be regarded as a useful guide to the recent progress in experimental and theoretical techniques utilised in the exciting field of elementary reactions.

*H. van den Bergh*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## INTERKAMA 80



## INTERKAMA '80 – der Welt grösste Automatisierungsmesse

**Die 8. INTERKAMA findet vom 9. bis 15. Oktober 1980  
in Düsseldorf/Westdeutschland statt.**

**Internationaler Kongress mit Ausstellung für Mess- und Automatisierungstechnik**

**Rund 1000 ausstellende Firmen aus 25 Ländern der Erde  
erwarten über 100 000 Besucher**

*Die INTERKAMA, der «Internationale Kongress mit Ausstellung für Mess- und Automatisierungstechnik», hat sich seit seiner Gründung im Jahre 1957 zur grössten Automatisierungs-Fachmesse der Welt entwickelt. Bei der 8. INTERKAMA, die vom 9. bis 15. Oktober 1980 wiederum in Düsseldorf/Westdeutschland veranstaltet wird, werden voraussichtlich rund 50 000 Quadratmeter Netto-Ausstellungsfläche belegt. Das Präsidium der INTERKAMA geht von einer erwarteten Beteiligung von rund 1000 ausstellenden Firmen aus 25 verschiedenen Ländern aus und rechnet mit dem Besuch von über 100 000 Experten.*

*Die günstige Entwicklung der INTERKAMA ist zu einem Grossteil auf die besondere Struktur dieser Düsseldorfer Messe zurückzuführen. Die INTERKAMA ruht praktisch auf vier tragenden Säulen: der internationalen Ausstellung, dem wissenschaftlichen Kongress, den praxisbezogenen Seminaren und der instruktiven Sonderschau über «Angewandte Forschung». Hinzu kommt die zentrale Lage des Messeplatzes Düsseldorf inmitten des grössten industriellen Ballungsraumes Europas und nicht zuletzt das moderne Düsseldorfer Messegelände («Fachmesse der kurzen Wege»), das nach wie vor als beispielhaft in der Welt gilt. Die letzte INTERKAMA im Herbst 1977 hatte mit 98 450 Fachbesuchern aus 37 Ländern der Erde abgeschlossen. 975 ausstellende Firmen aus 24 Ländern zeigten damals ihre Neuheiten der Mess- und Automatisierungstechnik auf einer Netto-Ausstellungsfläche von 45 791 Quadratmetern.*

*Die wirtschaftliche Bedeutung der INTERKAMA beruht in erster Linie auf der internationalen Aussteller- und Besucher-Beteiligung aus aller Herren Länder, die auf dem Gebiet der Mess- und Automatisierungstechnik in Düsseldorf den grössten Anbieter- und Anwendermarkt für die ganze Welt finden.*

### Wachstumsmarkt Mess- und Automatisierungstechnik

*Das Marktvolumen für Messen und Automatisieren dürfte nach Schätzungen von Experten im INTERKAMA-Jahr 1980 weltweit bei nahezu 100 Milliarden DM liegen. Diese Globalzahl bezieht sich nicht nur auf die Produktion von Hardware, sondern schliesst auch die umfangreiche Software mit ein. Ausserdem sind die Kosten für das Engineering sowie für Montage, Instandsetzung und Wartung mit in dieser Zahlenangabe enthalten. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass die Menschheit auf Erden im nächsten Jahr nahezu 100 Milliarden DM für Messen und Automatisieren aufwenden wird.*

*Real gerechnet beträgt die Zuwachsrate auf diesem Wirtschaftsgebiet weltweit zur Zeit etwa 10 Prozent; in einigen aufstrebenden Entwicklungsländern liegt sie deutlich über 15 Prozent, im grössten Teil der Industrieländer einschliesslich den USA dagegen bei 12 Prozent. Das Lohnkostengefüge wird diese Marktzahlen auch in weiterer Zukunft massgebend beeinflussen, da der besonders lohnintensive Software-Anteil gegenüber früher erheblich gewachsen ist. Von einem durchschnittlichen Instrumentierungsauftrag entfallen heute 50 Prozent der Kosten auf die Software und nur 20 Prozent auf die Hardware. Den Rest von 30 Prozent benötigt die Montage.*

*Der Anteil der Mess- und Automatisierungstechnik ist von Anwenderbranche zu Anwenderbranche verschieden. Bei Elektrizitätswerken muss man mit einem Instrumentierungskostenanteil von 6 bis 8 Prozent, bezogen auf die Neuinvestitionen, rechnen. Bei Eisen und Stahl streuen die Instrumentierungskosten besonders stark. Ein neuer Hochofen benötigt Instrumentierungskosten von 3 bis 4 Prozent; bei einer prozessrechnergestützten Tieföfenanlage muss dagegen von einem Kostenanteil von über 20 Prozent für die Instrumentierung ausgegangen werden. Für ein gemischtes Eisenhüttenwerk (ohne die Automatisierung der Antriebstechnik im Walzwerk) gelten 12 Prozent für den Anteil der Instrumentierungskosten an den Gesamtinvestitionen als realistischer Mittelwert.*

*Diese Anteile werden sich nach Meinung von Experten künftig nur noch geringfügig nach oben verschieben. In der Chemie-Industrie lag der Anteil der Instrumentierungskosten im Jahre 1960 beispielsweise bei rund 7 Prozent; zum heutigen Zeitpunkt ist er bereits auf rund 12 Prozent angewachsen. Ein weiteres Anwachsen dürfte nur «gebremst» erfolgen.*

### Der Mikroprozessor ist Trumpf

*Die technischen Entwicklungstendenzen der Mess- und Automatisierungstechnik sind verständlicherweise ein Jahr vor der INTERKAMA weniger genau abzuschätzen als die ökonomischen. Trotzdem soll hier versucht werden, einige technische Aspekte zu skizzieren im Hinblick darauf, was die Fachleute im Oktober 1980 auf der 8. INTERKAMA an Neuheiten erwarten können.*

*Obwohl der Mikroprozessor im Scope der INTERKAMA gar nicht zu finden ist («nackte» Bauelemente sind als Exponate nicht zugelassen), wird dieses «Super-Bauelement» zweifellos in Düsseldorf die erste Rolle spielen, allerdings eingebaut in Geräte, Einrichtungen und Systeme zum Messen, Steuern, Testen und Prüfen. In der Praxis finden sich auch bereits optische Koppel- und Übertragungselemente,*

wie beispielsweise Lichtleiter für die Signalübertragung bis hin zum kompletten Lichtleiter-Bus. Gemeint ist hier all' das, was man heute unter den Schlagworten «optoelectronics» oder «optronics» zusammenfasst.

Von besonderer Bedeutung für das Automatisieren sind auch die von verschiedenen Herstellern herausgebrachten digital arbeitenden, verteilten Prozessautomatisierungs-Systeme, die alle Funktionen des Automatisierens einschliesslich Steuerung und Regelung gleichermaßen erfüllen und zudem auch noch eine zentrale Prozessführung (operating) ermöglichen. Dazu zählt auch eine neue Leitstandtechnik mit weniger Schalttafel-Instrumenten, dafür aber mit TV-Monitoren und Lichtgriffelbedienung. Solche universellen, mikroprozessorgestützten Prozessautomatisierungs-Systeme, gewissermassen eine Symbiose von Rechner und Regler, bedeuten nicht unbedingt die Abkehr vom übergeordneten Prozessrechner. Der Computer wird nach wie vor seine Bedeutung behalten, wenn sich auch die hierarchischen Strukturen prozessrechnergeführter Automatisierungsanlagen mehr und mehr in Richtung dezentraler, gleichberechtigt strukturierter Subsysteme entwickeln dürften.

Auch das wichtige Gebiet der automatisierten Analyseneinrichtungen wird in diesem Jahr in Düsseldorf sicherlich stark vertreten sein. Gemeint sind hier vor allem die mikroprozessorgestützten Prozess-Analysenautomaten, die online innerhalb eines Prozesses eingesetzt werden können und ausgangsseitig standardisierte Signale unmittelbar an Regler oder Prozessrechner bzw. an die oben erwähnten verteilten Prozessautomatisierungs-Systeme geben können.

### Kommunikation zwischen Wissenschaft und Industrie

Die Struktur des wissenschaftlichen Kongresses, der zweiten INTERKAMA-Säule, ist 1977 grundlegend geändert worden. Das Kongressprogramm wird nun auf 1 1/2 Tage mit zwei parallelen Vortragsreihen konzentriert und doppelt abgehalten. Das heisst, der Kongress beginnt schon am Vortage der offiziellen INTERKAMA-Eröffnung, und die Wiederholung erfolgt am drittletzten und am zweitletzten Messetag. Die dritte Säule der INTERKAMA bilden die Kurse. Sie werden von den ausstellenden Firmen in eigener Regie und Verantwortung abgehalten. Für die Kurse steht das Obergeschoss einer Messehalle zur Verfügung. Dort sind mehrere Vortragsräume mit durchschnittlich 40 Sitzplätzen vorgesehen.

Die vierte tragende Säule der INTERKAMA ist die Sonderschau «Angewandte Forschung». Sie wird nun schon zum vierten Male veranstaltet. Aussteller sind in diesem Falle keine Firmen, sondern wissenschaftliche Institutionen, wie Universitätsinstitute, Grossforschungszentren, Forschungsinstitute und ähnliche. Hauptzweck der Sonderschau ist der Gedanken- und Erfahrungsaustausch zwischen der anwendungsorientierten Forschung und der produzierenden Industrie.

Völlig neu für die INTERKAMA ist die für 1980 erstmals vorgesehene Beteiligung von CEF's, also von Consulting Engineering Firms bzw. Construction Engineering Firms, an der Fachmesse. D. h. neben den produzierenden Unternehmen, die üblicherweise eine solche Fachmesse tragen, sind nun auch «Consultings» als Aussteller zugelassen.

R. H. Schuh

### Schweizer Aussteller auf der INTERKAMA 80

ARBO Analogtechnik SA, Canobbio  
Camille Bauer, Messinstrumente AG,  
Wohlen  
BBC AG, Brown, Boveri & Cie., Baden  
CMC Carl Maier & Cie. AG, Schaffhausen  
Colorlab AG, Lugano  
Contraves AG, Zürich  
DAP Data Acquisition Products AG,  
Mönchaltorf  
Elmes Staub & Co. AG, Fabrik elektrischer  
Messinstrumente, Richterswil  
Grieshaber AG, Glattbrugg/ZH  
Helios AG, Willi Abegg, Walter Stalder,  
Therwil  
High Voltage Test Systems, Basel  
Jaquet AG, Basel  
Mettler Instrumente AG, Greifensee  
Micro-Electric AG, Zürich  
Novasina AG, Feuchte- und Temperatur-  
messtechnik, Zürich  
Optronic AG, Goldach  
Polymetron AG, Physikalisch-chemische  
Mess- und Analysetechnik, Hom-  
brechtikon  
Revue Thommen AG, Abt. Thommen  
Instrumente, Waldenburg



Rüeger AG, Crissier  
E. Schiltknecht Ing. SIA, Gossau  
Société Industrielle de Sonceboz S. A.,  
Sonceboz

Tettex AG Instruments, Zürich  
Tschudin & Heid AG, Reinach  
Vibro-Meter AG, Fribourg  
N. Zivy & Cie. SA., Oberwil

### Einwägen – elektronisch erleichtert

Moderne Elektronik hilft jetzt im Labor beim Dosieren von Flüssigkeiten und Pulvern in neuartiger Weise: Mettler hat verschiedene Waagenmodelle mit einer speziellen Einwägehilfe (Mettler DeltaDisplay) versehen, so dass der Benutzer zügig Grobdosieren und präzise fein dosieren kann. Beim Grobdosieren wird die letzte Stelle des Wägeresultates automatisch gelöscht, und die Anzeige reagiert auf das Zuschütten praktisch ohne Zeitverzug. Sobald man sich dem Zielwert nähert und langsam einfüllt, wird die letzte Stelle wieder sichtbar. Im Sortiment der Analysenwaagen sind es die Modelle HK 160 mit hängender Waagschale und das überschalige Modell AK 160, welche den Mettler DeltaDisplay aufweisen. Beide Waagen bestimmen Gewichte bis 160 g auf 0,1 mg. Die AK 160 eignet sich speziell gut für das Pipettieren, da ihr Wägeraum von oben her zugänglich ist. Erwähnenswert ist auch die Kalibriervorrichtung: Durch das Umliegen eines Hebels kalibriert sich die Waage selbst, und das Auflegen irgendwelcher Kalibriergewichte wird überflüssig.



Bei den Präzisionswaagen (Ablesbarkeit 0,001, 0,01, 0,1 oder 1 g) ist die Modellreihe PK mit elektronischer Einwägehilfe versehen. Der Anschluss eines Terminals und die Verwendung spezieller Funktionsschlüssel öffnet dem Benutzer neue Möglichkeiten bei der Feuchtigkeitsbestimmung und bei der Rezeptur.

INTERKAMA Halle 2, Stand 2 G 01  
Leserdienst 25

### Polymetron an der INTERKAMA

Die Firma Polymetron stellt eine Reihe von Neuentwicklungen an der INTERKAMA aus. Wir zeigen unseren Silkostat® für die kontinuierliche Kieselsäuremessung im ppb-Bereich. Neu ist die industrielle Amperometriesonde Typ 8349 für die Konzentrationsmessung von verschmutzten Prozesslösungen wie Chlor/Chlordioxid in Kühl- oder Waschwasser, Oxidations- oder Reduktionsmittel in der Textilveredelung usw. Die Amperometrielektroden sind mechanisch gereinigt.

Unser Ex-Programm für pH und Leitfähigkeit mit PTB-Prüfschein ist ausgestellt. Wir zeigen Ihnen auch die echten Industriesonden in Durchlauf- und Tauchversion aus Polypropylen und PVDF mit diversen Elektrodenreinigungssystemen. Neu ist auch eine Tauchsonde mit mechanisch ge-

reinigter pH-/Redox-Elektrode, einsetzbar im Ex-Raum.

Zum ersten Mal stellen wir gemeinsam mit J+S Sieger Ltd. aus, die kürzlich in die Gruppe Zellweger Uster AG integriert wurde. Aus diesem Produktbereich zeigen wir folgende Neuentwicklungen:

Sieger-Gaswarngerät Modell 2501 für 1 Messstelle, Sieger-Gaswarngerät Modell FS 1 für 1–10 Messstellen, Sieger-Gaswarngerät Modell FS4 für bis zu 32 Messstellen, Sieger-H<sub>2</sub>S-Warngerät Modell TS 1 zur Messung und Alarmgebung im Bereich 0–50 ppm H<sub>2</sub>S, Sieger-Tox-Testgeräte Modell 3060 zur Messung verschiedenster Gase im mak-Wert-Bereich.

INTERKAMA Halle 9, Stand 9 A 26  
Leserdienst 26

### Pneumatisch-elektronischer Thommen Calibrator EM

Die weltweit bekannte Schweizerfirma *Revue Thommen AG* aus Waldenburg schliesst mit der Einführung ihres neuen pneumatisch-elektronischen Messkoffers EM eine bedeutende Marktlücke auf dem Gebiet der Druckmess-, Druckprüf- und Druckregeltechnik für industrielle und labortechnische Anwendung.



Der Aufbau dieses neuen *Thommen Calibrators* basiert auf dem bewährten Messkoffer OM 321 mit *Thommen Micromanometer* Typ 18 A ( $\pm 0,25\%$ ) oder Typ 19 A ( $\pm 0,1\%$ ), Variobalg, Handpumpe, Messstellenumschalter usw., der im wesentlichen mit einem 4 1/2-stelligen, digitalen Vielfachmessgerät ( $\pm 0,05\%$ ) ergänzt wurde. Dieses Gerät arbeitet sowohl mit 220 V oder 110 V Netzspannung als auch netzunabhängig und erlaubt, Strom, Spannung und Widerstand zu simulieren und zu messen. Der separate 240-V-Gleichstromausgang erweist sich hier als nützliche Einrichtung. Die eingebaute Netzteil- und Ni-Cd-Batterie-Schublade ist für Arbeiten in Ex-Räumen abziehbar angeordnet. Ebenfalls zum steckbaren Einbau sind die Thommen Micromanometer vorgesehen, was ein schnelles Auswechseln derselben gestattet. Vielseitigkeit und Kompaktheit dieses Thommen Calibrators EM erlauben, zahlreiche in der Mess-, Regel-, Steuerungs- und Prozesstechnik wichtige pneumatische und elektrische Messgrößen präzise zu ermitteln oder Messwerte zu simulieren.

INTERKAMA Halle 8, Stand A 35  
Leserdienst 27

### Flüssigkeits-Chromatographie

Als Neuheit stellt Kratos GmbH, Schoeffel Instrument ein Filter Fluorimeter FS950 für die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie vor. Die hervorzuhebenden Merkmale sind: Anregungswellenlängen 254, 365 nm, Emissionswellenlängen 360–650 oder 300–850 nm, Durchflusszelle 28 Mikroliter, hohe Empfindlichkeit bis 0,2 Mikro Ampere, automatische Bereichsumschaltung, Schreiber und Computerausgänge 10 mV bis 1 Volt.

Dimensionen: 25 × 22 × 27 cm  
Preis DM 7900.–



Zur Automation von Chromatographie-Systemen wird ein interaktives Gradienten-Steuergerät gezeigt, das Pumpen, Wellenlängenantrieb von UV-Detektoren, Probenaufgabesysteme, Fraktionssammler und viele andere Funktionen für den HPLC-Betrieb steuern kann.

INTERKAMA Halle 3, Stand 3 H 24  
Leserdienst 28

### Haenni – auch 1980 auf der INTERKAMA

Auch in diesem Jahr ist der deutsch-schweizerische Messgerätehersteller Haenni & Cie. auf der vom 9. bis 15. Oktober in Düsseldorf stattfindenden Interkama mit einem repräsentativen Messestand vertreten.

Im Mittelpunkt der Präsentation steht diesmal die elektronische Druckmessung von der Erfassung bis zur Auswertung. Informative graphische Darstellungen veranschaulichen die Funktion von Messketten mit piezoresistiven und induktiven Druckaufnehmern. Der modulare Aufbau dieser Druckaufnehmer ermöglicht die Anpassung auf ganz spezifische Messprobleme. In Verbindung mit elektrischen Nachschaltgeräten, z.B. Digitalanzeiger hoher Auflösung, überzeugen diese Messgeräte durch ein äusserst günstiges Preis-Leistungs-Verhältnis.

Haenni präsentiert auch neu entwickelte *Solar*-Messgeräte, die sowohl im meteorologischen als auch im energietechnischen Bereich eingesetzt werden. Gemessen und

registriert werden die Sonnenscheindauer, die Sonnenintensität und die daraus resultierende Sonnenenergie; wichtige Daten für die Planung, Steuerung und das Betreiben von Solaranlagen moderner Technologien.

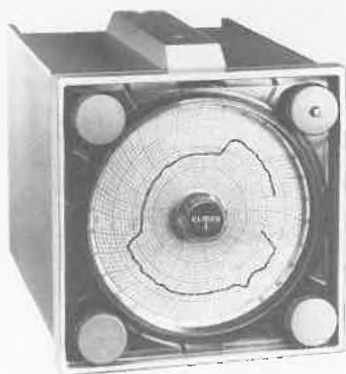


Neben weiteren Sondergeräten zeigt Haenni auch eine Radlastwaage für Reifenfahrzeuge. Sie schützt gegen Über- bzw. ungenügende Auslastung von Nutzfahrzeugen und sichtet die exakte Einhaltung des zulässigen Gesamtgewichtes. Diese transportable Waage besticht durch einfache Handhabung und wird zunehmend bei Verkehrskontrollen eingesetzt. Der interessierte Fachmann findet auf dem Haenni-Messestand das Messgeräte-Programm der vielen Möglichkeiten.  
**INTERKAMA** Halle 7, Stand 7 C28  
**Leserdienst 35**

**Neuheiten von Elmes Staub & Co. AG, Richterswil an der INTERKAMA**

*Kompaktschreiber in 19 Zoll Einschubkassette*

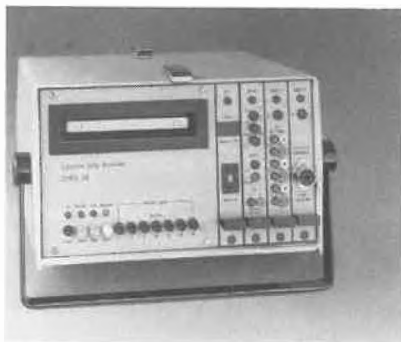
Der tausendfach bewährte Elmes 16 Mehrkanalschreiber ist jetzt auch für die 19" Einschubtechnik erhältlich. Er wird als 1-, 2-, 3-, 4- und 6-Kanal-Punktschreiber für 1 bis 6 Signalfelder geliefert. Der Schreiber im Format 96 x 96 mm ist in eine Einschubkassette mit den Frontmassen B = 28 TE (142 mm) und H = 3 HE (128 mm) eingebaut. Diese entspricht DIN 41494 Teil 5 und kann somit in die gebräuchlichsten 19" Systeme integriert werden. Für die tintenlose Aufzeichnung auf



Normalpapier steht eine Schreibbreite von 60 mm zur Verfügung. Mit der internen Elektronik ist eine Messwertaufbereitung für diverse Messgrößen möglich.

*Universal-Kassettenregistriergerät Combi-log Elmes 300 Combi-log*

Kompaktes Universal Kassetten-Registriergerät für Messwerterfassung und digitale Aufzeichnung auf handelsübliche C-60 Kassetten. Messeinschübe für Strom, Spannung, Temperatur, elektrische Leistung oder mit Digitaleingang. 1 bis 16 Kanäle. Registrierung während wenigen Tagen bis zu mehreren Monaten pro Kassette oder kontinuierliche Aufzeichnung über mehrere Kassetten. Netz- oder Batteriespeisung. Mikroprozessor-gesteuerte Auswerteeinheit für die zentrale Auswertung der registrierten Messdaten.



*Mehrfarben Strom/Spannungsschreiber für Mittel- und Höchstwertregistrierung «Elmes 10 MPR»*

Tragbarer 3-, 4- oder 6-Kanalschreiber mit integriertem Mikroprozessor zur Signalglättung und Höchstwerterfassung vor allem bei Strom- und Spannungsmessung in elektrischen Verteilnetzen. Das von Elmes entwickelte MPR Verfahren (Mean- and Peakvalue Recording) erlaubt bei stark schwankender Messgröße die prägnante Darstellung des Signalmittelwertes sowie des Signalmittelwertes innerhalb des gewählten Zeitintervalls. Umschaltbare Intervalle zwischen 0,8 Min. bis 4 Std. Verschiedene wählbare Messbereiche für Wechselstrom und Spannung.

*Miniaturschreiber mit Batterieantrieb*

Elmes 19 Miniaturschreiber mit 1 Jahr Gangreserve. Kleines und äusserst robustes Registriergerät mit eingebauter Batterie. Dank neuartigem Antriebssystem operiert der Elmes 19 während bis zu 12 Monaten ohne externe Hilfsspannung und zwar bei Umgebungstemperaturen von -20° bis +50°C. Gleich- und Wechselströme bzw. Spannung sowie Temperaturen können direkt registriert werden. Die Aufzeichnung auf druckempfindliches Papier ist absolut wartungsfrei. Einbauausführung oder in robu-

stem, spritzwasserdichten Polyestergehäuse.  
**INTERKAMA** Halle 9, Stand 9 C17  
**Leserdienst 36**

**E. Schildknecht Ing. SIA, Gossau**

Die auf das Gebiet der Strömungs- und Feindruckmessung spezialisierte Firma E. Schildknecht Ing. SIA zeigt an ihrem Stand verschiedene neu- und weiterentwickelte Präzisionsinstrumente.

*Neues Universalmessgerät für die Strömungs- und Klimatechnik: momentane und mittlere Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur, Drehzahl in einem Gerät*

Die seit Jahren bewährten Mini-Air 1® Miniaturflügelradanemometer zur Messung der momentanen Luftgeschwindigkeit und -temperatur in Klima-, Lüftungs- und Kühlanwendungen sind jetzt durch einen digitalen Zusatzbaustein erweitert worden. Dieser Baustein ermittelt über eine Integrationszeit von 22 s den zeitlichen Mittelwert der Luftgeschwindigkeit direkt in m/s, wobei der bei der digitalen Strömungsmessung anfallende Anlaufwertfehler automatisch kompensiert wird. Der Zusatzbaustein kann mit der mitgelieferten Halterung direkt auf bestehende Mini-Air I Anzeigergeräte aufgesetzt werden. Die simultane analoge momentane und digitale Mittelwertmessung erlauben genauen Anschluss über Geschwindigkeit und Struktur (Turbulenz) der Luftbewegung. Es können jetzt auch grössere Strömungsquerschnitte mit dem Messkopf überstrichen und mit Hilfe des gemessenen digitalen Mittelwertes die Durchflussmenge genau bestimmt werden. Subjektive Interpolationsfehler aus der analogen Anzeige, vor allem bei grossen Geschwindigkeitsunterschieden, sind ausgeschlossen. Im weiteren kann an den Zusatzbaustein eine spezielle Drehzahlsonde angeschlossen werden, mit der z. B. Drehzahlen von Ventilatoren überprüft werden können. Eine Vielzahl von Miniaturflügelradgebern (der kleinste misst 10 mm im Durchmesser) stehen für spezielle Messaufgaben und extreme Einsatzbedingungen zur Wahl.



Neu ist auch ein Flügelradgeber von 80 mm  $\varnothing$  mit einem extrem niederen Anlauf von nur 0,1 m/s, der damit auch im Raumklimabereich erfolgreich eingesetzt werden kann.

*Thermoelektrisches Thermo-Air® mit automatischer Temperaturkompensation, Type 442*

Mit den herkömmlichen Geräten war es bisher nötig, vor jeder Messung eine Nullpunkt-Abstimmung bei einer Luftströmung von 0 m/s vorzunehmen. Die Eichung bezog sich im Normalfall auf 20°C. Änderte nun die Temperatur der Luftströmung gegenüber der Temperatur, bei welcher der Nullpunkt abgestimmt wurde, oder wich diese von der Eichtemperatur ab, so brachte dies bislang eine Nullpunktverschiebung und eine Verfälschung der Eichung mit sich, welche nur mit entsprechenden Korrektionskurven, falls vorhanden, bei gleichzeitiger Messung der Temperatur korrigiert werden konnten, das neue Thermo-Air erfasst alle die zur Korrektur notwendigen Größen automatisch und nimmt die entsprechenden Korrekturen elektronisch selbst vor. Die Ablesung ist automatisch richtig. Das Gerät weist zwei Geschwindigkeitsmessbereiche 0-1, 0-3 m/s auf und erlaubt Messungen ab ca. 1 cm/s, ist also speziell für kleine Geschwindigkeiten geeignet, so z. B. für Raumklimamessungen, Behaglichkeitsuntersuchungen am Arbeitsplatz, Einstellung von Reinluftäumen usw. Zusätzlich sind noch 2 Temperaturmessbereiche 0 bis 30° und -20 bis +80°C eingebaut.

*Neues Mini-Air® III Kleinst-Flügelradanemometer mit digitaler Mittelwertbildung und Drehzahlmessung*

Speziell geeignet für Luftmengenmessungen in Lüftungs- und Klimaanlage, misst das Mini-Air III digital direkt den zeitlichen Mittelwert der Geschwindigkeit über 22 s. Dabei wird der mechanische Anlaufwert elektronisch kompensiert, so dass das Gerät nicht mit dem der digitalen Flügelradströmungsmessung eigenen Grundgenauigkeit behaftet ist. Gleichzeitig können mit dem gleichen Gerät auch Drehzahlmessungen an Ventilatoren usw. vorgenommen werden. Die Messbereiche betragen 0,3-40 m/s und 10-20000 U/min. Dieses mit einer sehr gut ablesbaren LCD-Anzeige ausgerüstete Universalmessgerät hat dank modernster IC-Technik eine Batteriebetriebsdauer von über 200 Stunden und ist sehr preiswert.

*Preisgünstige Universalwindmesser, Sturmwarnanlage, Type 651, 655, 820*

Sowohl der Schalensterngeber wie der Flügelradgeber sind mit dem neuen, auf lange Lebensdauer ausgelegten Wechselstromgenerator ausgerüstet (keine Bürsten und Kollektorlamellen wie beim Gleich-

stromgenerator). Die Einsatzmöglichkeiten in der Industrie, Klimatechnik und Meteorologie sind vielfältig: Messung und Regelung der Strömungsgeschwindigkeit und -menge, Sturmwarnanlage, Strömungswächter usw.

*Automatischer Strömungsanalysator, Type 825 m*

Der neue automatische Strömungsanalysator für Raumklima- und Meteorologieuntersuchungen mit automatischer Registrierung der prozentualen und zeitlichen Anteile verschieden starker Strömungen (Klasseneinteilung nach einstellbaren «Fensterwerten»). Z. B. für Geber 442, 642, 655 usw.

*Vielseitig ausbaubare Wetterstation Windmaster Mark II*

Die messtechnische Erfassung der Windgeschwindigkeit und -richtung spielt heute eine immer wichtigere Rolle. Im Auftrag der Schweiz. Meteorologischen Anstalt haben wir ein Gerät entwickelt, das neben seiner Zuverlässigkeit und Vielseitigkeit auch ein ausgesprochen hohes Qualitätspreisverhältnis aufweist. Die Hauptmerkmale sind: simultane Messung von Geschwindigkeit und Richtung, Fernübertragung über grosse Distanzen, robuste, leicht montierbare Ausführung, lange Lebensdauer dank hochwertigem Material, Batterie- oder Netz-Betrieb, Anschlussmöglichkeit für Tochterinstrumente, Ausbau zum registrierenden Gerät, Windwegtotalisator, Mittelwertregistrierung, max. Kontakte möglich, 2 Geschwindigkeitsbereiche, umschaltbar 20/40 m/s, Richtungsbereich 0-360°, übersichtliche 4fach-Skala mit zusätzlicher Beaufortteilung, grosse Ansprechempfindlichkeit von ca. 0,6 m/s.

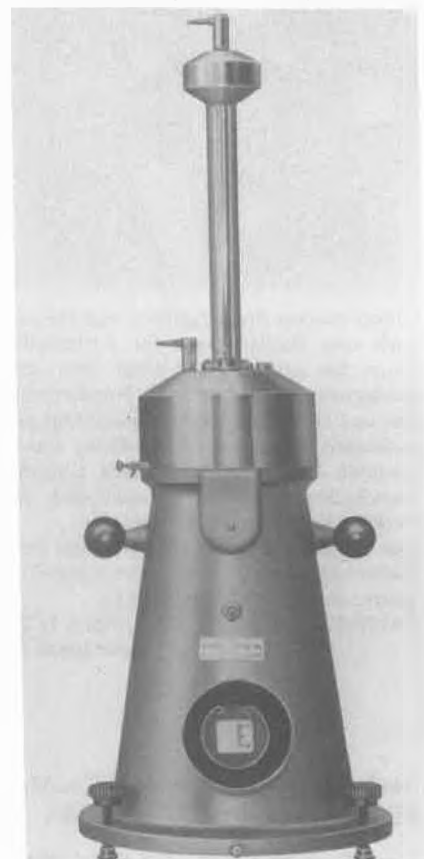
Bei der Ausführung 655-660 l-Ar-Solar handelt es sich um ein autonomes Windregistriergerät, durch Solarenergie gespeist. Registrierkapazität 8 Monate, für momentane Windgeschwindigkeit (d. h. auch Böen), Windrichtung, mit Windwegtotalisator.



Die Hauptanwendungsgebiete sind: Industriegebiete, Wetterdienste, Flugplätze, Sportanlagen, Seerettungsdienste, Bootshäuser, Amateur- und Hobbymeteorologen usw. Eine Variante wird speziell auch für Segelboote geliefert.

*Präzisions-Mikromanometer mit Projektionsablesung, Type 612/633*

Die nach dem Prinzip von Betz arbeitenden Differenzdruckmanometer sind in 4 Messbereichen lieferbar: 300/1000/13 540 mm WS, 1000 mm Hg bzw. 30/100/1330 mbar.

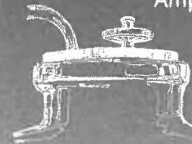


Dank der grossen Genauigkeit von 0,02 % sind diese Eichgeräte besonders geeignet für genaueste Labormessungen und für die Produktionskontrolle von Betriebsmanometern. Spezielle Ausführungen für sehr hohe statische Drücke bis 300 atü wurden für die periodische Nacheichung von Druckmesswertwandlern in Transitgasleitungen entwickelt.

*Tragbares elektronisches Mikromanometer für Differenzdrücke von 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>3</sup> mm WS, Type 6060*

Dieses hochempfindliche Manometer dient speziell der Messung von sehr kleinen Druckdifferenzen. Das benötigte Gasvolumen für Endausschlag beträgt nur 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>, 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.

INTERKAMA Halle 2, Stand 2 C 32  
Leserdienst 37

ACRODISC -  
ein Gelman ProduktKlar- und Steril-  
filtrationsterilisiert  
thermolabile  
Substanz für  
TierversucheDirektinjektionen  
in InfusionenRückhalt von  
Partikeln aus  
Vials und  
AmpullenBeatmungsfilter  
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

## Die Neuheiten von Varian an der Interkama

Varian präsentiert an der Interkama in Düsseldorf erstmals in Deutschland die neue Vista-Serie, eine neu konzipierte Gerätegeneration für Chromatographie.

Grundbaustein bildet das Vista 401 Chromatographie Datensystem mit integriertem Bildschirm und eingebautem Printer/Plotter. Das Vista 401 kann in verschiedenen Konfigurationen sowohl für die Datenverarbeitung als auch für die Gerätesteuerung eingesetzt werden. Es ist so ausgelegt, dass alle derzeit üblichen chromatographischen Datenverarbeitungen durchgeführt werden können. Die weiteren Komponenten der Vista-Serie sind das Vista 44 Gaschromatographiesystem und das Vista 54 Flüssigchromatographiesystem. Neben der Vista-Serie werden auch die «klassischen» Gaschromatographen der Serie GC 3700 ausgestellt sowie die Flüssigchromatographen der Reihe LC 5000.

Besondere Beachtung verdient auch das neue AA-875 System für Atom-Absorptions-Spektralphotometrie; dieses AA-System kommuniziert mit dem Benutzer, verarbeitet Analysenrapporte automatisch und druckt die Ergebnisse aus.



Das Vista 401 Datensystem (in der Mitte) dient in der abgebildeten Konfiguration der Überwachung des Vista 4600 Gaschromatographen (links) und einem Flüssigchromatographen der Serie LC 5000 (rechts).  
Foto: Varian AG

Auf dem Gebiet der UV-VIS Spektrophotometrie zeigt Varian an der Interkama die neuen Mikrocomputer Spektrophotometer DMS 80 und DMS 90 und das Cary 219, ein Hochleistungs UV-VIS Spektralphotometer.

Mit dem MAT 44 S stellt Varian eine verbesserte Version des bewährten MAT 44 vor. Das MAT 44 S ist ein programmgesteuertes GC/MS-System für die Identifizierung, Strukturaufklärung und quantitative Bestimmung von organischen Verbindungen. Es ist besonders geeignet für Routineanalysen bei grossem Probendurchsatz. Eine der zahlreichen Ausbaumöglichkeiten besteht in der Kopplung des

MAT 44 S mit dem Multi-Instrument-Datensystem SpectroSystem MAT 200, das Simultanbetrieb mit bis zu vier Massenspektrometern sowie simultane Datenerfassung und -auswertung für mehrere Benutzer bietet.

Varian verfügt über ein umfassendes Geräteprogramm für Chromatographie, UV-VIS Spektrophotometrie, Atom-Absorptionsspektrophotometrie, magnetische Kernresonanz (NMR), Elektron-Spin-Resonanz (ESR) und Massenspektrometrie. Ein gut geschultes Team von Beratern, Verkäufern und Servicetechnikern unterstützen dieses Programm in jeder Hinsicht. Applikationslabors befinden sich in Darmstadt und in Bremen.

INTERKAMA Halle 3, Stand 3A05  
Leserdienst 39

## Elektronische Zähl- und Steuergeräte

Ausser den bekannten und bewährten mechanischen Zählern und Messinstrumenten stellt Zivy an der Interkama die vervollständigte Reihe seiner elektronischen Zähl- und Steuergeräte aus, welche unter dem Markenzeichen Zivytronic® zum Begriff geworden sind.

Die Zivytronic® Compact, elektronische Impulzzähler ohne und mit einer oder mehreren Vorwahlen beruhen auf Grundeinheiten, die durch sog. «Optionen» so vielfältig ausbaubar sind, dass über 150 Typen lieferbar sind. Damit kann eine beträchtliche Reihe von Problemen gelöst werden. Sie ersetzen somit auf preiswerte Art komplizierte elektronische Schaltungen. Für Zeitmessung- und Steuerung sowie Geschwindigkeitsmessung- und Steuerung stehen entsprechende Typen zur Verfügung. Die Zähler sind kompakt, mit Gehäuse-Aussenmassen von 72 × 72 mm und industriegerecht. Die Stahlgehäuse gewähren besten mechanischen und elektrischen Schutz.

Unter der Bezeichnung Zivytronic® Econom wird eine preiswerte aber qualitativ gleich gute Variante ausgestellt. Der Zivytronic® Econom ist nur als 4- oder 5stellige Version mit einer Vorwahl lieferbar. Auf Wunsch kann automatische Rückstellung als Zusatz geliefert werden.

Alle Zähler werden direkt am Netz 220 V 50/60 Hz versorgt.

Ziffernhöhe 10 mm, Zählgeschwindigkeit 10 kHz. Ein Sondereingang mit 100 Hz Beschränkung erlaubt Impulse, welche von mechanischen Kontaktgebern erzeugt werden, zu verarbeiten. Ein 12 V Gleichstromausgang gestattet Impulsgeber der C-MOS Technik zu versorgen. Rotationsgeber für bis 1000 I/U werden unter der Kennziffer ZG von Zivy hergestellt und sind ebenfalls auf dem Stand zu sehen.

INTERKAMA Halle 9, Stand 9C30  
Leserdienst 40

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Neues rechnendes IR-Spektral-photometer von Beckman, Microlab 620 MX

Das neue Microlab 620 MX von Beckman Instruments ist ein leicht zu bedienendes, mikroprozessorgesteuertes Zweistrahl-IR-Spektralphotometer, ausgelegt als kompaktes Tischgerät für die automatische Durchführung quantitativer und qualitativer Analysen. Es ist prädestiniert für die Anwendung im analytischen Routinebetrieb, in der Qualitätskontrolle und im wissenschaftlichen Forschungslabor.



Das Microlab 620 MX bietet dem Anwender drei Möglichkeiten der Kommunikation:

- Flachbettsschreiber zur Registrierung der Spektren.
- Digitalanzeige von Wellenzahl und % T für die ständige Beobachtung.
- Drucker zum Ausdruck einer kompletten Dokumentation des Analysenprogramms und der Analyseergebnisse.

Durch Programmierung der spektralen Betriebsparameter wird ein automatischer Betrieb des Gerätes gewährleistet. Für die quantitative Auswertung von Mehrkomponentenanalysen (maximal sechs Komponenten) steht eine komplette Software zur Verfügung, die die Festlegung der Analysenbanden, Messung und Berechnung der Nettoextinktion, Bildung der Eichmatrizen und Berechnung der Komponentenkonzentration erlaubt.

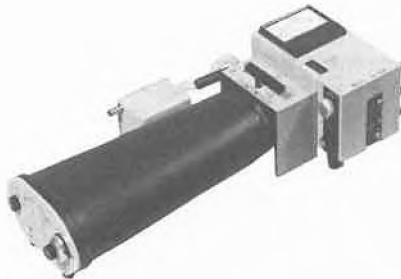
Die Speicherung einer Standardspektrenkartei ermöglicht die automatische qualitative Analyse, wobei jede Standardkartei IR-Spektren von maximal 100 Verbindungen enthalten kann und von jeder Verbindung zehn spezifische Absorptionsbanden gespeichert werden können. Dank einem «search-match»-Programm kann die Identifizierung unbekannter Komponenten automatisch vollzogen werden.

Das Microlab 620 MX gestattet ein Höchstmass an rationellem Einsatz, in dem es dem Anwender Wiederholungsaufgaben erspart und die Präzision und Genauigkeit der Analyseergebnisse entscheidend verbessert.

**Leserdienst 42**

### Miran 1A Gasanalysator

Seit vielen Jahren wird die Infrarot-Spektroskopie für die Analyse und den Nachweis von Spurenverunreinigungen in der Luft verwendet. Mit Ausnahme einiger homonuklearer, zweiatomiger Moleküle (wie z. B. O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>), zeigen alle Moleküle Absorptionsbanden im mittleren Infrarot-Bereich. Aus diesen Absorptionsbanden kann ein unbekanntes Molekül identifiziert werden. Die Intensität der Absorptionsbanden im Spektrum ist bei konstanten Messungen ein Mass für die Anzahl (Konzentration) der Moleküle in der Probe. Liegt das zu analysierende Medium in der Gasphase vor, so kann durch Verwendung einer Langweg-Gasküvette die optische Weglänge des IR-Strahles erhöht und damit die Nachweisgrenze für ein gegebenes Gas erheblich erniedrigt werden.



Seit einiger Zeit wird der tragbare Miran 1A-IR-Gasanalysator für die Analyse toxischer Gase in der Umgebungsluft eingesetzt. In diesem Gerät ist ein kompaktes Einstrahl-IR-Spektralphotometer mit einer Langweg-Gasküvette kombiniert. Die Wellenlänge kann von 2,5–14,5 µm durchfahren und die optische Weglänge der Gasküvette mit einem Bedienungsknopf von 0,75 bis auf 20 Meter erhöht werden. Bei der Konstruktion des Gerätes wurde besonders auf maximalen Energiedurchsatz und optimales Signal-Rauschverhältnis geachtet. Die erreichbaren Nachweisgrenzen liegen für viele Molekülarten im ppb-Bereich. Da die Wellenlänge am Gerät selektiv so eingestellt werden kann, dass sie mit einer charakteristischen Vibrations-Rotationsbande der untersuchten Molekülart koinzidiert, überdeckt der Analysator einen breiten Anwendungsbereich.

**Leserdienst 43**

### pH-Messgeräte IP 65 zur Montage vor Ort

Die neuen industriellen pH-Messgeräte von «Knick» verbinden die präzise Technik der bekannten Messzusätze dieser Firma mit der extremen Robustheit für Aussenmontage. Sie eignen sich hervorragend für den Anlagenbau vor Ort auch unter ungünstigsten Betriebsbedingungen.



Die Geräte sind in Schutzart IP 65 ausgeführt, die selbst bei geöffneter Bedienklappe erhalten bleibt. Das Gehäuse besteht aus schlagfestem Polyglas und gestattet wahlweise Wand- und Mastmontage mit Schutzdach.

Alle Einstellelemente befinden sich dauernd sichtbar hinter einer transparenten Bedienklappe. Die integrierte LCD-Digitalanzeige ist auch aus grosser Entfernung bequem ablesbar. Der Ausgang ist potentialfrei.

Ein besonderer Vorteil der Geräte liegt in der Verbindung von absoluter pH-Anzeige und völlig freier Bereichwahl. Dieses Problem, das sonst eine Vielzahl speziell skalierteter Anzeiger erfordert, wurde ausserordentlich elegant durch eine automatische Verkoppelung von Bereicheinstellung und Ausgangsstrom gelöst. Man stellt lediglich in der neuartigen Betriebsart «Messanfang» den gewünschten Anfangswert am Display ein und schaltet dann auf die gewünschte Messspanne.

Das System-pH-Meter 61 ist in Schutzart (Ex)is G 5, auch für Zone 0, ausgeführt und durch seinen modularen Aufbau mit auswechselbaren Kassetten und auswechselbarem Bedienteil äusserst anpassungsfähig und zukunftssicher. pH-, Redox-, Schalt-, Netz-Kassetten u. a. gestatten es, pH- oder Redox-Messgeräte der unterschiedlichsten Konfiguration zu realisieren. Der PTB-Prüfungsschein umfasst alle Kombinationen, so dass der Anwender ohne Sachverständigenabnahme die jeweils optimale Kombination wählen und nachträglich ändern kann.

Das Betriebs-pH-Meter 60 nutzt den damit erzielten Fortschritt in der konsequenten Anwendung moderner Halbleitertechnologie und in der zweckmässigen Konstruktion von IP 65-Polyglas-Gehäusen für ein kompaktes, robustes Industriegerät, das

alle Anforderungen ausgezeichnet erfüllt, die der Grosschemiebetrieb bei der Feldmontage stellt.

Leserdienst 52

### Coramed AG präsentiert das neue Corning 135

Der neue Corning 135 kann als Ionen- oder pH-Meter benutzt werden. Computordiagnosen überwachen die Arbeitsweise des 135 und stellen genaue Ergebnisse sicher. Sicht- und Hörsignale bestätigen, dass die Eingabe über die drucksensitiven Sensoren verstanden wurde und warnen, wenn sich der gemessene Parameter über die gewählten Grenzen hinaus bewegt. Eine umfassende Serie von Fehleranzeigen sagt, wenn Gerät oder Elektroden gewartet werden müssen. Der 135 führt alle notwendigen Berechnungen vom Probenwert bis zu den Steilheitsmerkmalen der Elektrode durch.



Die Anzeige kann auf Wunsch während einer Messung «gefroren» werden, und alle aufschlussreichen Konstanten und andere Daten können im Speicher aufbewahrt werden. Beim Einsatz des Gerätes kann die geeignetste wissenschaftliche Notation gewählt werden, das Volumen, mit dem man zu arbeiten wünscht, sowie die Daten, die man speichern, abrufen und anzeigen möchte. Die Steilheit wird automatisch bei der 2-Punkt-Kalibrierung errechnet, kann jedoch auch manuell eingegeben werden. Temperaturkompensation kann ebenfalls automatisch (mit Temperatursonde) oder manuell erfolgen. Die elegante hohe Form des Gerätes wurde gewählt um im Labor Raum zu sparen. Die flexible Elektrodenhaltung, die auf beiden Seiten des Gerätes montiert werden kann, macht das Positionieren der Elektrode äusserst einfach. Die vielen Möglichkeiten des 135 können mit der umfassenden Reihe der hochqualitativen Elektroden von Corning voll genutzt werden. Aussergewöhnlich ist auch die 3jährige Garantie die vom Hersteller auf das Gerät gewährt wird.

Leserdienst 53

### Neuentwickelte Ultraviolett-Analysenlampen

Dieses völlig neue Ultraviolettgeräte-Programm bietet Ihnen alle Anwendungsmöglichkeiten im technischen und wissenschaftlichen Bereich. Von den netzbetriebenen UV-Handlampen mit 4 Watt Leistung erstreckt sich das Angebot bis zu 90 Watt UV-Kontakt-Lampen zur intensiven Fluoreszenz Anregung bei TLC-Platten, Gel-Elektrophorese etc. Chromatogramme können direkt auf Kurz- oder Langwellen-Filter aufgelegt werden. Auch UV-Dunkelkammern können mit 2-Brenner-System für Schaltstellungen 254 bzw. 366 nm sowie Weisslicht geliefert werden.

Spezielle Lampen werden zu Sterilisationszwecken angeboten. Für den Einsatz an Prüftischen sowie für den Einbau in Vitri- nen gibt es kurz- und langwellige Prüflampen mit speziellen Abmessungen. Batteriebetriebene 4- und 6-Watt UV-Lampen für kurz- und langwellige Strahlung machen Sie vom Netz unabhängig.

Sehr wichtig für verschiedene Anwendungen ist die Intensitätsbestimmung lang- und kurzwelliger UV-Strahlung mittels Ultraviolett-Messgeräten. Diese in Analog- und Digitalausführung erhältlichen Messgeräte geben Ihnen Anschluss über die Leistung Ihrer UV-Brenner, welche mit fortschreitendem Alter abnimmt. Für die elektronische Industrie werden Eprom Löschlampen mit Sicherheitsabschaltung kompl. mit Chipträger angeboten.

Verschiedenes Zubehör wie Ersatzröhren und Filter sowie Augenschutzbrillen, DIN Tischstative und UV-Markierungsmittel vervollständigen dieses vielseitige UV-Programm.

Verlangen Sie ausführliche Unterlagen mit  
Leserdienst 54

### G + P Batteriehalter

Aus dem Bulgin-Programm und dem Keystone-USA-Batteriehalter-Programm sind 1000 verschiedene Batteriehalter lieferbar. Es ist wohl die grösste Auswahl in dieser Art.

Aus Kunststoff oder Chrom-Nickelstahl wie auch aus Aluminium liefert G + P auch Halter für jede Spezial-Nickel-Cadmium-Zelle oder jede Quecksilber-Batterie, auch für einzelne ganz kleine Zellen ist ein Modell erhältlich.

Verlangen Sie den grossen 30seitigen farbigen Katalog von G + P. Viele Teile sind ab Lager Zürich sofort erhältlich.

Leserdienst 55

### Durcheinander mit System: durch Schüttelgeräte von IKA

Dass Schütteln mehr sein kann als hektisches Hin und Her, stellen IKA-Schüttler jetzt souverän unter Beweis. Durch ein neuartiges vollelektronisches Antriebssystem, durch stufenlose Hubeinstellung, durch elektronische Gleichlaufregelung und durch ein komplettes Programm an Aufsätzen.



Damit ist ein gezieltes Anpassen an jedes Medium und absolute Schwingungskonstanz gewährleistet. Dabei werden bei kürzeren Laufzeiten bessere Mischleistungen und reproduzierbare Ergebnisse erzielt. Mit 2 Grundgeräten und den vielen Aufsätzen können diverse Anwendungen durchgeführt werden wie Reagenzglasschüttler, Rundkolbenschüttler, Flaschenschüttler, Schalenschüttler, Siebsatzschüttler, Mikrotitrierschüttler, Kreisschüttler usw.

Sie wünschen weitere Informationen? Verlangen Sie den neuen Prospekt über das neue IKA-Schüttlerprogramm.

Leserdienst 56

### HPLC mit Akzent auf Performance

Die neue Geräte-Serie 250 setzt den Akzent auf High Performance und Low Cost.

Die Hochdruck-Doppelkolbenpumpe mit Kompressibilitätskompensation arbeitet volumenkonstant selbst bei kleinsten Fördermengen. Die einstellbare Minimal- und Maximaldruckgrenze schützt die Säule vor Überdruck und vor Lösungsmittelverlust durch ein Leck. Die Flussmenge ist zwischen 0,1 und 10 ml/min digital wählbar und der Betriebsdruck bis 400 bar wird dreistellig angezeigt. Die Pumpköpfe bestehen aus inerten Materialien (rostfreier Stahl, Saphir und Teflon), Ventileinsätze und Kolbendichtung sind von aussen zugänglich und innerhalb von Minuten austauschbar.

Das Gradientensteuergerät ist einfach programmierbar und speichert 10 Zeit/Fluss-Segmente mit Anzeige des jeweiligen Status. Der Programmablauf ist selbsttätig und für die Steuerung des Probengebers geeignet.

Für den Probennachweis stehen folgende Detektoren zur Verfügung:

- RI-Detektor
- Filter- und spektraler UV-Detektor
- Filter- und spektraler Fluoreszenzdetektor

Das modulare Systemkonzept erlaubt die optimale Anpassung an das jeweilige

Analysenproblem sowie dessen Erweiterung durch zusätzliche Komponenten zu einem späteren Zeitpunkt.

Das isokratische System mit UV-Detektor gibt sich mit 35 cm Labortisch zufrieden und kostet weniger als Fr. 14000.-.

Leserdienst 57

### Binos-Infrarot-Gasanalysatoren

*Binos* ist die Grundeinheit eines kompletten Infrarot (IR)-Gasanalysensystems für Labor- oder Betriebsmessungen. Es ist für den Umweltschutz und die Prozessrationalisierung bestimmt. Mit ihm können Gas- und Dampfkonzentrationen schnell, selektiv und kontinuierlich gemessen werden. Das gilt sowohl für ppm- als auch für Volumenprozent-Bereiche.



Mit dem Binos lassen sich zwei Komponenten gleichzeitig und unabhängig voneinander messen. Ein nur für eine Komponente ausgelegter Analysator kann später vor Ort mit Zusatzbausteinen für eine zweite Komponente ausgerüstet werden.

Binos ist ein nichtdispersives IR-Fotometer. Es misst Gase und Dämpfe mit wenigstens zwei unterschiedlichen Atomen im Molekül. Wichtige Komponenten sind:

CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, n-Hexan, SF<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>J, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl, HCN.

Auch andere organische Substanzen, wie Lösungsmitteldämpfe und Frigene, können mit ihm gemessen werden.

Die charakteristischen Merkmale des Analysensystems Binos sind:

- ultraschneller, trägheitsloser Strömungsfühler
- klebstoff- und absorbefreier, hoch ausgeheizter IR-Empfänger
- selbstjustierende Messempfindlichkeit
- IR-Modulation mit Wirbelstromantrieb
- kompakte C-MOS-Elektronik
- miniaturisierte Bauteile
- Baukastensystem für jede Problemlösung.

Leserdienst 58

## Neue Firmenschriften

### Kennen Sie Beilstein?

Dies ist der Titel einer neuen, vom Beilstein-Institut herausgegebenen Broschüre, die Wissenswertes über die Gliederung des Beilstein-Handbuchs und seine Benutzung enthält. Ausserdem wird ein einfaches Suchverfahren beschrieben, mit dessen Hilfe sich leicht jede im Beilstein zu suchende Verbindung auffinden lässt. Dieser 36seitige Leitfaden ist (übrigens auch in englischer und japanischer Sprache) kostenlos erhältlich vom Springer-Verlag, Abt. 4005, Heidelberger Platz 3, 1000 Berlin 33, oder vom Beilstein-Institut für Literatur der Organischen Chemie, Varrentrappstrasse 40-42, 6000 Frankfurt am Main 90.

Für die nicht-deutschsprachigen Benutzer des Beilstein steht ferner auf Anfrage kostenlos das «*Beilstein Dictionary*» (German/English) zur Verfügung, welches auf 64 Seiten die meisten der im Beilstein-Handbuch vorkommenden deutschen Wörter und Abkürzungen zusammen mit ihrer englischen Übersetzung enthält.

Leserdienst 59

### Bachem-Katalog 1980/81 Biochemikalien

Soeben ist der neue *Bachem*-Katalog erschienen. Die Firma Bachem AG ist darauf spezialisiert, Aminosäurederivate, biologisch aktive Peptide, Enzymsubstrate und andere Biochemikalien herzustellen. Ferner ist unser Forschungszentrum in der Lage, auf Wunsch jedes neue Produkt zu synthetisieren. Eine moderne Analytik u.a. mit HPLC-Analyse gewährleistet dem Kunden höchstmögliche Reinheit der von der Firma Bachem AG synthetisierten Produkte.

Der neue Katalog umfasst etwa 2500 Produkte. Vielen davon ist insbesondere für die Anwendung ein Literaturzitat beigelegt. Ferner ist es möglich, über eine im Katalog enthaltene Karte weitere Informationen über einzelne Produkte oder Produktgruppen anzufordern. Dem Kunden steht dazu das umfassende firmeninterne Dokumentationszentrum zur Verfügung. Dem neuen Katalog kann der Kunde auch entnehmen, dass viele neue Produkte, obwohl erst kürzlich publiziert, bereits bei der Firma Bachem AG erhältlich sind.

Dies erspart dem Synthetiker oder Biochemiker mühselige Laborarbeit und erlaubt ihm, auf seinem Forschungsgebiet seine Arbeiten mit Erfolg voranzutreiben.

Leserdienst 60

### Buchneuerscheinung

#### Fragrance and Flavor Substances

Die Manuskripte des II. Internationalen Haarmann & Reimer Symposiums «Riech-

und Aromastoffe», das am 24./25. September 1979 im New Yorker Sheraton Center stattfand, werden jetzt im D & PS. Verlag als Buch herausgegeben.

Die einmalige Auflage erscheint in englischer Sprache und umfasst alle 18 Vorträge des Symposiums, in denen amerikanische und europäische Wissenschaftler neue Produkte und neue technische Verfahren zur Herstellung wirtschaftlich bedeutender Riech- und Aromastoffe vorstellen sowie Aspekte der Produktsicherheit behandeln.

Fragrance and Flavor Substances wird, im Leineneinband mit Schutzumschlag, im September d.J. lieferbar sein und kann bis 31. Dezember 1980 zum Subskriptionspreis von 25.- \$/45.- DM bestellt werden bei: D & PS. Verlag, Johann-Egestorf-Strasse 3, D-3017 Pattensen 1, Bundesrepublik Deutschland

Leserdienst 61

### Neuer Katalog 1980 für Industrie, Gewerbe und Bau

Der neue Katalog zeigt auf über 60 Seiten, in übersichtlichen Kapiteln geordnet, ein umfassendes Lieferprogramm über Arbeitssicherheit, Schläuche aller Art, mit Armaturen und Material für den Betriebsunterhalt.



Die Neuauflage wird auf Anfrage über den Leserdienst an Industrie, Gewerbe und Bau kostenlos abgegeben.

Leserdienst 62

### Broschüre über HPLC-Säulen

Hewlett-Packard bietet jetzt ein erweitertes HPLC-Säulenprogramm an, das Säulen verschiedener Dimension und mit allen gängigen Packmaterialien sowohl für analytische als auch für semi-präparative Anwendungen umfasst. Eine Neuentwicklung ist die 10 cm-Säule, gepackt mit 7 µm Material, die ein Optimum an Trennleistung

bei kurzer Analysendauer und damit wesentlich reduzierten Analysenkosten bietet. Die Verbesserung des gesamten Säulenaufbaus führte zu einer Qualitätssteigerung und ermöglicht die Verwendung in allen gebräuchlichen LC-Systemen.

Neben der Optimierung der Säulenleistung gelang auch eine Rationalisierung der Herstellung, wodurch die Preise um bis zu 40% reduziert werden konnten.

Eine neu erschienene Broschüre beschreibt die Säulen, deren Einsatzmöglichkeiten und das in der Qualitätskontrolle verwendete Verfahren. Leserdienst 69

## Berichte, Informationen

### Vorlesungsprogramm der ETH Zürich erschienen

Vor kurzem ist das über 300seitige Semesterprogramm der ETH Zürich für das Wintersemester 1980/81 erschienen. Es enthält neben der Übersicht über die Aufnahmebedingungen, Vorlesungen und Übungen der ETH ein ausführliches Adressenverzeichnis der Institute, Laboratorien, Annexanstalten, Dozenten und Hochschulbehörden. Es kann zum Preis von Fr. 4.- beim Rektorat der ETH, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, bezogen werden.

### Sicherheit in der chemischen Technik

Sicherheit und Wirtschaftlichkeit von Anlagen sind für die chemische Technik keine sich widersprechenden Wertvorstellungen. Im Gegenteil: Sie sind eng miteinander verknüpfte Begriffe. Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen, hat der Dachverband der deutschen chemischen Industrie (Verband der Chemischen Industrie, e.V.) ein Faltblatt zum Thema «Sicherheit in der chemischen Technik» publiziert. Am Beispiel einer Ammoniak-Anlage wird gezeigt, dass sich die chemische Industrie der Risiken bewusst ist und sich für deren Minimierung einsetzt.

#### Aus dem Inhalt

Ziel jeder Projektabwicklung ist es, die technischen Voraussetzungen für behördliche Genehmigung, Errichtung, Betrieb sowie für Versorgung und Entsorgung der Anlage zu schaffen, sie zu errichten und sie funktionsfähig und betriebssicher zu übergeben. Dies geschieht auf der Grundlage des jeweiligen Wissensstandes, der Betriebserfahrungen und der zahlreichen gesetzlichen Vorschriften.

Etappen auf diesem Weg sind zum Beispiel die Aufteilung der einzelnen Verfahrensschritte auf verschiedene Apparaturen und deren Verbindungen miteinander, die Steuerung und Überwachung der Stoffströme, die Auslegung der einzelnen Apparate im Hinblick auf Druck, Temperatur

und Durchsatz sowie die Festlegung der am besten geeigneten Wirkstoffe. Damit Anlagen optimal verfügbar und damit wirtschaftlich sind, müssen diese Schritte von Sicherheitsüberlegungen begleitet sein. Dabei werden so weit wie möglich primäre Sicherheitsmassnahmen angewandt.

Dazu gehören:

- Erkennen von Gefahren durch Kenntnisse von den chemischen und physikalischen Gesetzmässigkeiten der Reaktionsstoffe und deren Gemische;
- Wahl sicherer Elemente, wie Einzelteile, Baugruppen, Aggregate;
- Zusammenfügen der Elemente, ohne dass an den Verbindungsstellen Gefahren entstehen;
- Wahl der richtigen Auslegungsdrücke und -temperaturen;
- Wahl der richtigen Werkstoffe;
- Wahl einer geeigneten Messtechnik, um kritische Betriebszustände rechtzeitig zu erkennen;
- Wahl einer geeigneten Regelungstechnik, die kritischen Betriebszuständen rechtzeitig und wirkungsvoll entgegenarbeitet;
- Aufstellung von Alarm-Plänen, um ein wirkungsvolles Eingreifen des Personals zu ermöglichen;
- Einplanung eigenständiger Elemente der Sicherheitstechnik, zum Beispiel Sicherheitsventile, um Schäden an Anlagenteilen zu vermeiden;
- Wahl geeigneter Apparate, zum Beispiel Wäscher, Fackeln, Sicherheitsbehälter und Schornsteine für kontrollierte Ausschleusung von Nebenprodukten und Abfallstoffen;
- Planung von Massnahmen für den sicheren Umgang mit Stoffen, zum Beispiel Ersatz gefährlicher Stoffe durch ungefährliche, Verkleinerung kritischer Reaktionsmengen, Vermeiden explosionsfähiger Gemische.

Alle diese Massnahmen müssen für jede Anlage neu erarbeitet werden, weil jede chemische Anlage ihre Besonderheiten aufweist, die sie von anderen unterscheidet. In der Praxis wird das unter anderem dadurch erreicht, dass anhand eines Fliebschemas der Anlage von den Fachleuten der verschiedenen Sachbereiche gemeinsam eine Sicherheitsbetrachtung durchgeführt wird, und zwar ohne dabei die Wirtschaftlichkeit zu beachten.

Diese prüfende Sicherheitsbetrachtung geht von den Annahmen aus,

- dass dem Menschen Bedienungsfehler unterlaufen können,
- dass ein Teil der Apparatur oder Mess- und Regelungstechnik versagen und
- dass ein Versorgungsnetz, etwa für Strom, Dampf oder Wasser, ausfallen kann.

Gefragt wird nach den Folgen eines solchen Versagens und nach der Wahrscheinlichkeit eines daraus resultierenden Unfalls, da dies schliesslich das Risiko der Anlage bestimmt.

Ist nach Festlegung entsprechender Gegenmassnahmen die nötige Sicherheit nicht zu erreichen, so wird entweder der betreffende Verfahrensschritt oder das gesamte Verfahren geändert. Im Extremfall wird sogar auf die gesamte Produktion verzichtet. In jedem Fall aber werden Änderungen während des Planungsablaufs derselben Sicherheitsbetrachtung unterworfen, ehe sie zur Ausführung freigegeben werden. Neben Fliebsbildern, die die Anlagenteile, Rohrleitungen, Armaturen, Mess- und Regelungseinrichtungen und die Sicherheitselemente darstellen, werden noch zahlreiche weitere Konstruktionsunterlagen einer strengen Prüfung unterworfen, zum Beispiel Bauzeichnungen und Baustatik, Aufstellungspläne (Sicherheitsabstände), Fertigungszeichnungen von Druckbehältern und Maschinen.

#### Personelle Massnahmen

Alle Technik, die zur Erreichung grösstmöglicher Sicherheit eingesetzt wird, bleibt in ihrer Wirkung beschränkt, wenn der Mensch am Arbeitsplatz diese Bemühungen nicht zu seiner eigenen Sache macht. Dabei muss ihm geholfen werden. Denn gegen Gefahren, die aus der Technik erwachsen, ist der Mensch von Natur aus nicht gewappnet. Die Evolution hat ihm zwar Ur-Instinkte gelassen, ihn aber noch nicht mit einer inneren Motorik gegen die Gefahren aus seiner neuen, technischen Umwelt ausgerüstet. Nur so lässt sich die häufig zu beobachtende Leichtfertigkeit im Umgang mit der Technik erklären, etwa beim Autofahren, im Haushalt, aber auch am Arbeitsplatz. Die Einschätzung von Gefahren und das Schutzverhalten werden beim Menschen «nur» vom Verstand gesteuert. Dadurch sind sie aber beeinflussbar. Da das im Interesse der Sicherheit richtige Verhalten also schon nicht vom Instinkt gesteuert wird, so muss versucht werden, es wenigstens zur guten Gewohnheit werden zu lassen; freilich unter Berücksichtigung aller Unwägbarkeiten und Emotionen, die dem Menschen eigen sind. Das geschieht unter Zuhilfenahme aller Methoden, die die moderne Psychologie anzubieten hat.

Sicherheit beginnt bei der Anlagenplanung und kann in den personellen Schutzmassnahmen nur ihre Ergänzung finden. Deshalb kommt es zuallererst darauf an, den Austritt schädlicher Substanzen zu verhindern. Da dies nicht immer völlig gelingen kann, muss an den betreffenden Stellen des Betriebes die Atmosphäre um den Arbeitsplatz ständig gemessen werden, um auch der geringsten Konzentration eines eventuell ausgetretenen gefährlichen Stoffes auf die Spur zu kommen. Denn: Die Kenntnis darüber bestimmt die Wahl der persönlichen Schutzmassnahmen.

Dieses Faltblatt kann bei der Abteilung Information und Dokumentation des Verbandes der Chemischen Industrie, e.V., Karlstrasse 21, D-6000 Frankfurt, kostenlos bezogen werden.

## Chemie-Wirtschaft

### Sandoz im ersten Halbjahr 1980

Der Konzernumsatz betrug im ersten Halbjahr 1980 2,5 Mrd Franken. Die Verkäufe konnten damit gegenüber dem Vorjahr um 9,9% gesteigert werden. In Landeswährung nahmen die Umsätze um 15,6% zu. Die einzelnen Departemente zeigen folgende Verkaufsentwicklung:

	1. Semester 1979 Mio Fr.	1. Semester 1980 Mio Fr.	Veränderung %
Farben	583	651	+ 11,7
Pharma	1068	1148	+ 7,5
Agro	164	205	+ 25,0
Saatgut	256	259	+ 1,2
Ernährung	220	254	+ 15,5
<b>Total</b>	<b>2291</b>	<b>2517</b>	<b>+ 9,9</b>

Das Departement Farben erzielte dank der verbesserten Beschäftigungslage bei unseren wichtigsten Abnehmerindustrien eine deutliche Ausweitung der Verkäufe, die allerdings regional unterschiedlich ausfiel. Ein Teil des Zuwachses entfällt auf Gesellschaften, die in der zweiten Hälfte des Vorjahres erworben wurden. Pharma verzeichnete in fast allen Absatzgebieten weitere Fortschritte. Erfreulich entwickelten sich die Umsätze bei Agro, während die Saatgutverkäufe nur leicht anstiegen. Günstig verlief die Umsatzentwicklung bei Ernährung.

Die Ertragslage des ersten Halbjahres 1980 war befriedigend. Ein Problem bilden die inflatorischen Kostensteigerungen, die nur zum Teil durch Verkaufspreisanpassungen aufgefangen werden konnten.

### Schweizer Pharma-Firmen: Weltränge 5, 7 und 9\*

Die drei chemisch-pharmazeutischen Unternehmen Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche und Sandoz stehen weltweit an 5., 7. und 9. Stelle, was ihre Arzneimittelumsätze im Jahre 1978 betrifft. Dies teilt die Pharma Information, Basel, auf Grund der letztverfügbaren internationalen Statistiken mit.

Mit gesamthaft 6954 Millionen Franken Pharma-Umsatz bestritten diese drei Firmen aber nur knapp 9% des Arzneimittel-Weltmarktes, d.h. annähernd soviel wie die drei grössten amerikanischen Unternehmen (10%) oder die drei ersten bundesdeutschen Firmen (9 1/2%).

Die Weltmarktanteile der drei grossen Schweizer Hersteller lagen zwischen 2 1/2 und etwas über 3 Prozent. Der mit Abstand grösste Pharma-Hersteller der Welt, die mit Roussel-Uclaf fusionierte deutsche Hoechst, brachte es auf knapp über 4%, und ab Rang 15 der Weltrangliste fällt der Marktanteil bereits unter 2% pro Firma.

Praktisch alle grossen ausländischen Firmen wiesen 1978, zumeist dank ihren Ab schlüssen in «weicheren» Währungen, Umsatzzunahmen gegenüber dem Vorjahr aus. Die drei Schweizer Firmen hingegen mussten unter dem Einfluss der Wechselkursänderungen mehr oder weniger starke Umsatzeinbussen hinnehmen. 1979 konnten dann auch sie ihre Pharma-Umsätze wieder um bis zu 7% verbessern.

Dies sind die ersten zwölf der Weltrangliste von Arzneimittel-Herstellern gemäss ihren Pharma-Umsätzen 1978 in Millionen SFr.:

1. Hoechst/Roussel-Uclaf, BRD	3466
2. American Home Products, USA	2789
3. Merck & Co., USA	2681
4. Warner-Lambert, USA	2631
5. Ciba-Geigy, Schweiz	2558
6. Bayer, BRD	2487
7. Hoffmann-La Roche, Schweiz	2325
8. Bristol-Myers, USA	2247
9. Sandoz, Schweiz	2071
10. Pfizer, USA	1922
11. Rhône-Poulenc, Frankreich	1755
12. Takeda, Japan	1717

\* Quelle: «Chemical Insight», London, Dezember 1979.

### Chemische Industrie Österreichs mit sieben Prozent Wachstum 1979

Die reale Produktionssteigerung der chemischen Industrie betrug im Jahr 1979 rund 7 Prozent. Dass der Bruttoproduktionswert demgegenüber um 14,4 Prozent (auf 55,5 Milliarden Schilling) wuchs, zeigen deutlich die Preisveränderungen aufgrund massiver Rohstoffkostenverteuerungen mit denen die Unternehmen im vergangenen Jahr konfrontiert waren, heisst es im Jahresbericht des Fachverbandes der chemischen Industrie Österreichs. Die über das gesamte Jahr 1977 anhaltende Nachfragebelebung führte zu einer wesentlich verbesserten Kapazitätsauslastung, die zum Teil wenigstens über neue Kostenbelastungen hinweghalf. Die starken und sprunghaften Preiserhöhungen bei Erdöl und Erdölfolgeprodukten, bei Erdgas sowie bei Grundchemikalien und Metallen konnten damit jedoch nicht aufgefangen werden. Eine Weitergabe gestiegener Kosten bei den Preisen in entsprechendem Ausmass war wegen der Konkurrenzlage sowohl im Inland als auch im Exportgeschäft nur beschränkt möglich.

Im Aussenhandel konnte die chemische Industrie ihre Ausfuhren um 26 Prozent auf 30,3 Mrd. S steigern, womit ein Exportanteil von mehr als der Hälfte an der Produktion erreicht wurde. Von den Exporten entfielen fast 60 Prozent auf die wichtigsten sechs Abnehmerländer Bundesrepublik Deutschland, Italien, Schweiz, Polen, Jugoslawien und Ungarn.

Die Gesamteinfuhren auf dem Chemie-sektor stiegen 1979 um 20,8 Prozent auf 41,5 Mrd. S, wovon auf Einfuhren aus der Bundesrepublik Deutschland allein 47,7

Prozent entfielen, auf Waren aus der Schweiz, Frankreich, Italien, den Niederlanden und aus Grossbritannien zusammen ein Anteil von rund 29 Prozent. UCP

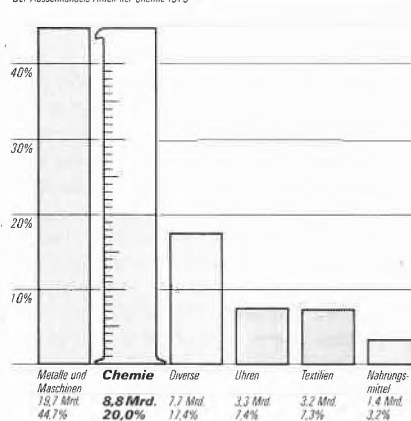
### Hewlett-Packard Company – Gutes 1. Halbjahr

Auch im 1. Halbjahr 1980 zeigen die Ereignisse des Elektronik-Konzerns Hewlett-Packard, Palo Alto/Kalifornien einen ungebrochenen Aufwärtstrend. Der Auftrags-eingang im internationalen Geschäft stieg um 38% auf 854 Mio \$, während sich der US-Auftrags-eingang um 24% auf 749 Mio \$ erhöhte. Der Konzernumsatz betrug im 1. Halbjahr 1980 1,418 Mrd \$; dies entspricht einer Steigerung von 34%. Der Netto-Gewinn erhöhte sich um 26% von 95 Mio \$ auf 119 Mio \$. Bezogen auf die 60 Millionen ausgegebenen Aktien ergibt sich ein Gewinn von 2 \$ pro Aktie (1979: 1,61 \$ pro Aktie).

Nach den vorläufigen Zahlen ergibt sich für den Konzern folgende Umsatzaufteilung der vier Unternehmensbereiche: Produkte der Elektronischen Datenverarbeitung 48%, Elektronische Messgeräte und Bauelemente 39%, Medizintechnik 8%, Analytische Messtechnik 5%.

**Aussenhandels-Anteile**

Der Aussenhandels-Anteil der Chemie 1979



1979 betrug der Anteil der Chemie-Exporte an der schweizerischen Gesamtausfuhr 20,0% (Vorjahr: 20,2%); damit stellte die chemische Industrie nach der Metall- und Maschinenindustrie (zusammen 44,7%) den zweitwichtigsten Exportindustriezweig dar. Sie lag noch vor der Uhren (7,4%), der Textil- (7,3%) und der Nahrungsmittel-industrie (3,2%). Berücksichtigt man zudem die Tatsache, dass die chemische Industrie der Schweiz nur rund 9% des in der Industrie tätigen Personals und ca. 2,3% der gesamten aktiven Bevölkerung beschäftigt, so lässt sich die Bedeutung und die Leistung dieses Wirtschaftszweiges für die Schweiz und ihre Exportwirtschaft deutlich erkennen.

# Forschung, Wissenschaft

## Recent Developments in the Field of Enzyme Inhibitors

U. Brodbeck

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern, CH-3000 Bern 9, Switzerland

### Summary

The present article summarizes the recent developments in the design and use of enzyme inactivators as put forward on the occasion of the joint meeting on "Enzyme Inhibitors" held under the auspices of the Swiss Chemical Society and the Division of Medicinal Chemistry of the German Chemical Society at Sandoz headquarters in Basel, March 1980. In total 25 papers were presented by investigators from industrial and university laboratories. The two day meeting once again showed that the bridge in science and technology between industry and university is important and of mutual benefit. It finely demonstrated how scientists of both groups can profit from each other. Those carrying out applied research were confronted with the latest ideas and developments pertaining the design of highly specific enzyme inhibitors; those doing basic research again became aware of the long road a bioactive compound has to travel if at all it becomes marketable.

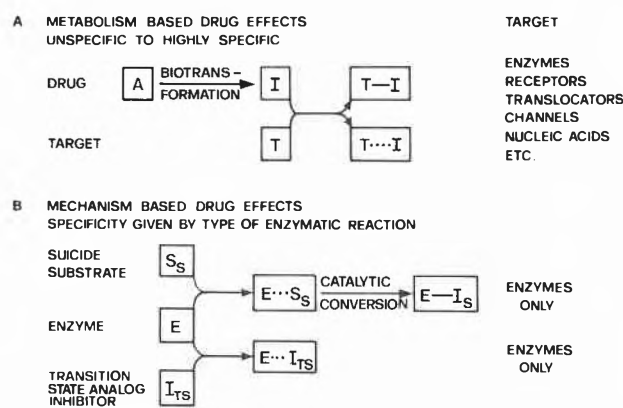
New drugs may be found and developed in a variety of different ways, the two extremes being serendipity and the "on purpose design" of novel structures. Within the general frame of the "biospecific drug design" the papers presented mainly dealt with theory, proposition of structures, synthesis of novel inhibitors and their effects on isolated enzymes as well as on the living organism. The present article gives a summary only as a full account will be published [1].

The trends outlined during this meeting point towards the "biospecific drug design" i. e. to find molecules that are able to interact specifically with one target molecule. Biospecificity may be achieved either by a

metabolism specific to a target organ or by an intrinsically high affinity for a macromolecular target (Scheme 1). Molecules that *per se* do not possess therapeutic activity may be transformed to an active drug by metabolic conversion, a process that leads to a metabolism based biospecificity. Alternatively molecules may directly interact with a particular enzyme either owing to an intrinsically high affinity alone or by additional enzymatic conversion which produces the enzyme's own inhibitor. Such inhibition is the result of a "mechanism based biospecificity". Within the group of mechanism based enzyme inactivators three different kinds can be distinguished: a) suicide substrates, or alternatively termed  $k_{cat}$ -inhibitors, b) molecules that act by paracatalytic modification of an enzyme's active site and c) transition state analog inhibitors (Table 1). Apart from these classes other lines of enzyme inhibitors extend to the so called "bi-substrate" or "bi-product" inhibitors, coenzyme-analogs, molecules with chemically or photo reactive groups etc. Presently these latter types of enzyme inhibitors will be mentioned only in connection with specific contributions to the meeting on "Enzyme Inhibitors".

Table 1: Mechanism based Enzyme Inactivation

Suicide Substrates	R. H. Abeles [2]
$k_{cat}$ -Inhibitors	R. R. Rando [3]
Paracatalytic Modification	P. Christen [4]
Transition-state-analog-inhibitors	L. Pauling [5]
	G. E. Lienhard [6,7]
	R. Wolfenden [8,9]



Scheme 1: Biospecific drug design

Numbers in parenthesis refer to references listed at the end of this article

### Suicide Substrates

Since the initial observation by Bloch [10], that 3-decynoyl-CoA is an irreversible inactivator of bacterial- $\beta$ -hydroxydecanoyl thiolester dehydrase by virtue of enzymic processing of the electrophilic conjugated allene, a number of groups have designed and tested a variety of molecules as possible suicide substrates of enzymes. From this work a catalog of latently reactive functional groups emerged that have to be introduced into a substrate analog molecule for it to become a

Table 2: Recent developments in suicide substrates

Suicide substrates/Reaction occurring	Target Enzymes
Acetylenic substrate analogs/rearrangement into conjugated allenes	Flavin dependent oxidoreductases Pyridoxal-phosphate dependent enzymes; isomerases
Olefinic substrate analogs	Flavin dependent oxidoreductases: sarcosine oxidase, monoaminoxidase; alcoholdehydrogenase Pyridoxal-phosphate dependent enzymes Lyases: $\beta$ -cystathionase, 5-deoxyribosephosphate aldolase
Nitrile group containing analogs/conversion into ketones or ketimines	Flavine dependent oxidoreductases: lysine oxidase, monoaminoxidase Tryptophan synthetase
$\beta$ -Substituted aminoacids and amines/loss of HX	Monoaminoxidase Pyridoxal-phosphate dependent enzymes
Allylsulfoxide containing substrate analogs/2,3-sigmatropic rearrangement to allylsulfenate esters	Cystathion- $\gamma$ -synthetase Methionine- $\gamma$ -lyase

compiled from: *Ch. Walsh*, Horizons Biochem. Biophys. 3 (1977) 36-81 and *Ch. Walsh*, in reference [1], p. 1.

suicide enzyme inactivator (Table 2). These include acetylenic and olefinic substrate analogs, nitrile group containing molecules and  $\beta$ -substituted amino acids. Most recently Ch. Walsh introduced allylsulfoxide containing substrate analogs which are converted to an allylsulfenate ester by a 2,3-sigmatropic rearrangement (see table 2 for reference). The allylsulfoxide is unreactive whereas the rearranged ester is reactive to nucleophilic capture at sulfur. From the list of enzymes that are affected by suicide substrates, it is seen that mainly flavin dependent oxidoreductases and pyridoxal-phosphate dependent enzymes are prominent candidates for inactivation.

The former subclass of enzymes has been thoroughly reviewed by *S. Ghisla* (cf. reference [1]). Those flavin dependent enzymes which proceed by the formation of a carbanion intermediate appear to be susceptible to suicide inactivation by compounds bearing acetylenic, allenic or methylenecyclopropane moieties.

The inhibition of monoamino oxidase by suicide substrates is of clinical importance as this enzyme plays a central role in the metabolism of biogenic amines. Compounds such as propargylamines (fig. 1), allenic amines, cyclopropyl amines and phenylhydrazines inactivate monoamino oxidase in suicidal fashion.

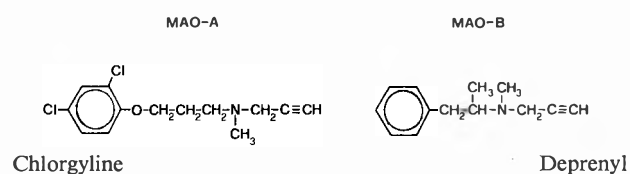


Fig. 1: Suicide substrates of monoaminoxidase (MAO)

$\gamma$ -Aminobutyric acid: 2-oxoglutarate aminotransferase (GABA-T) is another enzyme involved in the metabolism of a specific neurotransmitter,  $\gamma$ -aminobutyric acid (GABA). This pyridoxal-phosphate dependent enzyme is irreversibly inhibited by compounds such as  $\gamma$ -acetylenic-, and  $\gamma$ -vinyl-GABA or gabaculine

(fig. 2). The design, biochemistry and pharmacology of this type of GABA-T inhibitors has been reviewed by *M. J. Jung*. His contribution gave an illustrative example of how a suicide substrate has been developed to the state of clinical trials (cf. reference [1]).

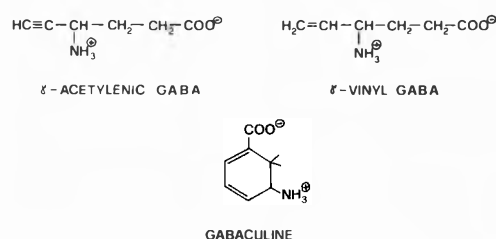
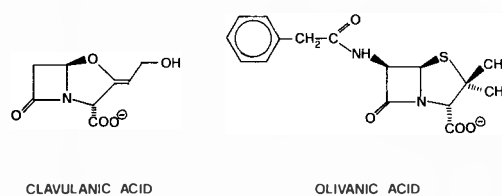


Fig. 2: Structures of suicide substrates of GABA-transaminase

The inhibition of  $\beta$ -lactamases is also of clinical interest. This subclass of enzymes is produced in lactam-resistant bacteria and brings about a rapid hydrolysis of  $\beta$ -lactam antibiotics. As reviewed by *J. R. Knowles*, the inhibition of this enzyme by suicide substrates is but one approach to overcome the defensive production of  $\beta$ -lactamase. Clavulanic- and olivanic acid (fig. 3) give early examples of  $\beta$ -lactamase inhibitors.

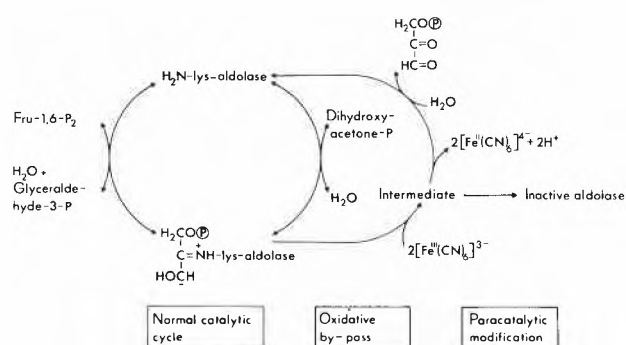
Fig. 3: Suicide substrates of  $\beta$ -lactamase

According to Knowles, effective inactivators of  $\beta$ -lactamase must fulfill three criteria: a) the inactivator must contain a  $\beta$ -lactam ring which allows the formation of an acylenzyme intermediate. b) the inhibitor must possess a reactive proton which upon  $\beta$ -elimination

tion yields an  $\alpha,\beta$ -unsaturated ester and c) a good leaving group must facilitate the  $\beta$ -elimination. Based on these criteria Knowles argued that those  $\beta$ -lactams which produce a long-lived acyl-enzyme intermediate i.e. poor substrates, may survive long enough for  $\beta$ -elimination to occur, a prerequisite for suicide inactivation of  $\beta$ -lactamases. Three representative compounds, the sulfones of cloxacillin, methicillin and quinacillin fulfill these requirements and as inhibitors excel penicillanic acid sulfone (cf. reference [1]).

### Inhibition by paracatalytic selfinactivation

The concept of enzyme inhibition by paracatalytic selfinactivation was originally put forward by *P. Christen* [4]. It states that a substrate in its transition state may not only be converted to products but owing to its intrinsically high reactivity may also undergo side reactions with agents not belonging to the ordinary catalytic cycle. Such side reactions often lead to a covalent modification of the active site and as a consequence to irreversible enzyme inactivation. Especially for enzymes producing carbanion intermediates, the combination of normal substrates with a suitable electron acceptor constitutes a highly specific binary system for active site directed paracatalytic enzyme inactivation. In her lecture, *M. Cogoli*, a collaborator of *P. Christen* elaborated on fructose-1,6-bisphosphate aldolase as the most thoroughly studied example of those enzymes undergoing paracatalytic reactions (scheme 2). It is of interest to note that paracatalytic enzyme modification has implications for isolated enzymes as it can provide an effective means to label the active site of certain enzymes with high specificity.



*Scheme 2:* Mechanism of aldol cleavage/condensation reaction, paracatalytic oxidation and paracatalytic modification of Schiff base forming fructose-1,6-bisphosphate aldolase According to *Cogoli, M., Lubini, D. and Christen, P.* ref. [1], pp.27-42

According to Christen, paracatalytic reactions are unspecific with respect of the oxidants. This raises the possibility that they might also occur with intracellular oxidants such as hydrogen peroxides which might contribute to processes of aging and turnover of enzymes in the cells [1, 4].

### Transition State Analog Inhibitors

Another group of mechanism based enzyme inactivators comprises the transition state analog inhibitors. The design of such molecules is based on Pauling's hypothesis [5] that molecules which resemble the substrate in its transition state geometry have a much higher affinity for an enzyme than the substrate itself. The postulate of *Pauling* was later taken up by *G. E. Lienhard* [6, 7] and *R. Wolfenden* [8, 9] who created the concept of enzyme inhibition by transition state analog compounds. The design of such inhibitors requires some knowledge of the mechanism of the enzymatic reaction, i.e. the conformation of the substrate in its activated form should be known well enough to allow the design a stable analog.

Of a total of approximately 2000 known enzymes, so far only about 70 are recognized targets for inhibition by transition state analogs. Table 3 shows that this type of inhibitors affects enzymes of all 6 classes and a list of a representative example in each class is given in table 4. The majority of transition state analog compounds tested so far refer to hydrolases and to a lesser extent oxidoreductases and transferases (Table 3).

*Table 3:* Number of Examples of Transition State Analog Inhibitors

Enzyme-Class	A	B
1 Oxidoreductases	464	10
2 Transferases	561	13
3 Hydrolases	577	30
4 Lyases	241	7
5 Isomerases	95	4
6 Ligases	88	8

A: Number of enzymes known in each class (from Enzyme Nomenclature, Recommendations 1978 of the IUB)

B: Number of enzymes for which transition state analog inhibitors have been designed (status March 1980)

In general hydrolytic cleavage of a substrate and group transfer reactions proceed by a change in bond order, i.e. the substrates undergo trigonal-tetrahedral or tetrahedral-trigonalbipyramidal transformations between ground- and transition state. Enzymes which follow this type of reaction mechanism appear to be prominent targets for inhibition by transition state analogs. The literature published since the compilation of *Wolfenden* in 1976 (for reference see table 4) corroborates this finding as the majority of newer publications refer to hydrolases of all kind (see reference 1 for an updated list). Of the recent developments 3 examples are cited presently: the on "purpose design" of transition state analog inhibitors of acetylcholinesterase and carboxypeptidase and a naturally occurring inhibitor of glycosidase that presumably acts as transition state analog.

Acetylcholinesterase is a typical example for a serine-hydrolase that functions by a change in bond order. It catalyzes its own acylation and deacylation in a double

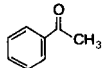
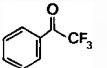
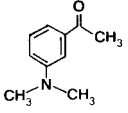
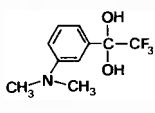
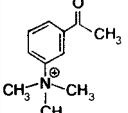
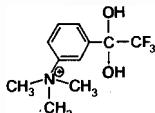
Table 4: Selected examples of transition state analog inhibitors

Enzyme Class	Enzyme	Substrate	Transition-State-Analog Inhibitor
1 Oxidoreductases	Dihydrofolate reductase	Folate $K_s = 1.4 \cdot 10^{-5}$ M	Methotrexate $K_i = 3 \cdot 10^{-11}$ M
2 Transferases	Aspartate transcarbamoylase	Carbamylphosphate $K_m = 2.7 \cdot 10^{-5}$ M Aspartate $K_m \approx 2 \cdot 10^{-2}$ M	N-Phosphonoacetyl-L-Aspartate $K_i = 2.7 \cdot 10^{-8}$ M
3 Hydrolases	Adenosine deaminase	Adenosine $K_m = 3.1 \cdot 10^{-5}$ M	Coformycin $K_i \approx 10^{-10}$ M
4 Lyases	Acetoacetate Decarboxylase	Acetoacetate $K_m = 9 \cdot 10^{-3}$ M	Acetopyruvate $K_i = 2 \cdot 10^{-7}$ M
5 Isomerases	Proline racemase	L-Proline $K_m = 2.3 \cdot 10^{-3}$ M	Pyrrole-2-Carboxylate $K_i \approx 10^{-5}$ M
6 Ligases	t-RNA Ligases	L-Alanine $K_m = 7.2 \cdot 10^{-4}$ M	DL-Alaninol-AMP-ester $K_i = 9 \cdot 10^{-6}$ M

Ref.: Wolfenden, R.: Ann. Rev. Biophys. Bioeng. (1976) 5, 271–306.

displacement type mechanism. Compounds that facilitate the nucleophilic attack by the reactive hydroxyl moiety of the active center serine residue are prominent transition state analogs. Recently we have shown that trifluoromethylketones are effective inhibitors of acetylcholinesterase (Table 5). The most prominent compound tested so far is N,N,N-trimethyl-ammonium trifluoroacetophenone that owing to the formation of a hemiketal linkage and thus tight binding to the active site leads to an essentially irreversible inactivation of acetylcholinesterase.

Table 5: Inhibition of acetylcholinesterase by ketones and trifluoromethylketones

Parent Compounds	$K_i$	Fluorinated Compounds	$K_i$
	$1.6 \cdot 10^{-3}$ M		$1.8 \cdot 10^{-5}$ M
	$9.0 \cdot 10^{-6}$ M		$I_{50}$ $1.0 \cdot 10^{-7}$ M ( $2.3 \cdot 10^5$ )
	$5.0 \cdot 10^{-7}$ M		$1.3 \cdot 10^{-8}$ M ( $1.8 \cdot 10^8$ )

(Second Order Rate Constant)

According to U. Brodbeck and M. Rottenberg, reference [1], p.12

Another type of hydrolases comprises the metallo-enzymes as they contain a functional heavy metal cation in their active center. Carboxypeptidase is a typical example of such a metallo-enzyme and the hydrolytic cleavage of the peptide bond proceeds too via a change in bond order.

In his contribution M. Rottenberg elaborated on the design of a potent transition state analog inhibitor of carboxy-peptidase. Starting from a detailed knowledge about the enzyme (i.e. its mechanism of action, its active site and even its three dimensional structure) and applying analog thinking Rottenberg found a structure, that as a transition state analog proved to be more effective than all hitherto known inhibitors of carboxypeptidase.

The novel inhibitor is L-2-phosphoryloxy-3-phenyl-propionic acid ( $K_i = 1.4 \cdot 10^{-7}$  M) and this compound excels, by a factor of 4, L-benzylsuccinic acid ( $K_i = 6 \cdot 10^{-7}$  M) the bi-product inhibitor designed by Byers and Wolfenden.

The last example refers to Acarbose (Bay g 5421). This compound is a tetrasaccharide derived from a natural poly-saccharide precursor isolated from Actinoplanaceae (Fig.4). In a series of papers scientists from

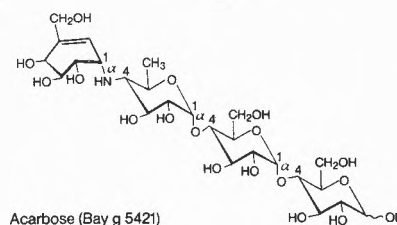


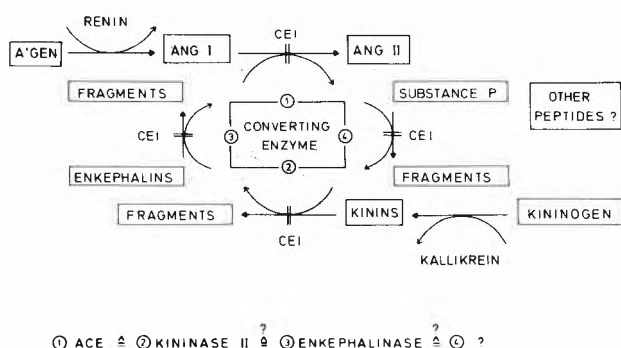
Fig.4: Structure of Acarbose (Bay g 5421)

Bayer Pharmaceuticals discussed the isolation, mechanism of action and possible clinical usefulness of this compound. Acarbose inhibits a number of  $\alpha$ -glucosidases such as pancreatic  $\alpha$ -amylase and intestinal glucoamylase, sucrase and maltase. It gives an example of a naturally occurring compound that presumably acts as a transition state analog inhibitor of these enzymes. In vivo Acarbose not only delays the diges-

tion of sucrose but is also a potent inhibitor of starch degradation. Owing to a retarded carbohydrate digestion, the postprandial increment of blood glucose and serum insulin in animals and man is dose dependently reduced by Acarbose. As suggested by *L. Müller* and collaborators, the principle of enzyme inhibition should be an appropriate way to regulate carbohydrate digestion, to influence carbohydrate absorption kinetics and to finally control intermediary carbohydrate metabolism. It is envisioned that penultimately Acarbose may become of clinical usefulness in treating diseases associated with carbohydrate (and lipid) metabolism such as diabetes, adipositas and hyperlipemia.

**Substrate- and Coenzyme Analog Inhibitors**

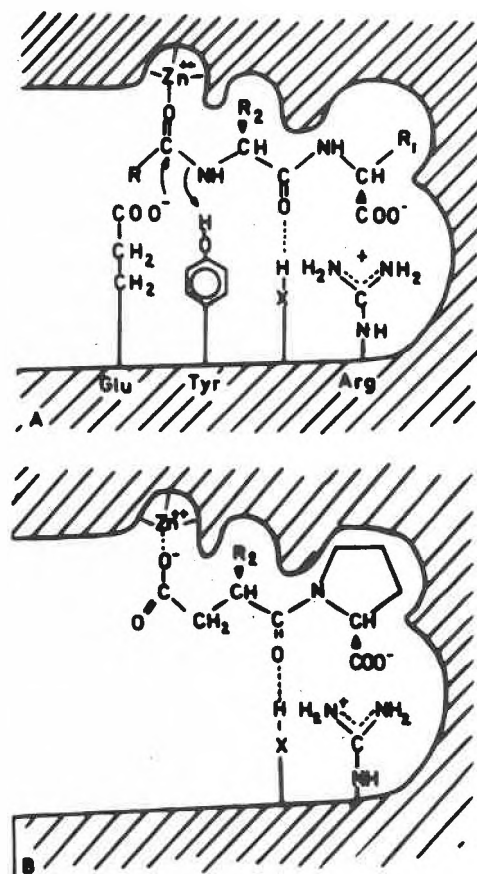
Besides the mechanism based enzyme inactivators a number of additional inhibitors affecting a variety of different enzymes were presented during the meeting. *T. Unger* reviewed those molecules - that specifically inhibit dipeptidyl-dipeptide carboxylase (converting enzyme). This enzyme is involved in blood pressure regulation; it catalyzes the conversion of angiotensin I to angiotensin II which constitutes one of the most powerful vasoconstricting, salt retaining and thus blood pressure increasing agent. In addition the converting enzyme inactivates the vasodilatory and natriuretic nonapeptide bradykinin; converting enzyme is identical with kininase II. Converting enzyme thus increases blood pressure by a dual action. Since it is known that the renin-angiotensin system plays an important role in the pathogenesis of human high blood pressure disease it is expected that inhibitors of converting enzyme would become useful antihypertensive agents (Scheme 3).



**Scheme 3:** Mechanism by which converting enzyme inhibitors can interfere with peptidergic systems  
 ①, ② established mechanisms; ③, ④ hypothesized mechanisms;  
 A'GEN: angiotensinogen; ANG: angiotensin; ACE: angiotensin converting enzyme; CEI: converting enzyme inhibitors  
 According to *T. Unger et al.* (reference [1], pp.238)

Starting from a hypothetical model of the active site of converting enzyme (fig.5), *Unger* presented arguments that lead to the development of succinyl-1-

proline derivatives which are specific, orally active converting enzyme inhibitors. In this series, 2-D-methyl-3-mercapto-propranoyl-1-proline (Captopril, SQ 14225) proved to be most promising as blood pressure lowering drug in experimental hypertension in animals and in human hypertension.



**Fig. 5:** Hypothetical model of the active site of converting enzyme. A: proposed binding and hydrolytic cleavage of a peptide substrate; B: proposed binding of succinyl-1-proline derivative inhibitors.  
 According to: *T. Unger et al.*, Reference [1], pp.223-241.

Other contributions pertained to the inhibition of prostaglandin biosynthesis thereby affecting vasodilation, platelet aggregation as well as inflammation. *S. Moncada* reviewed the biochemistry of prostacyclin (PGI<sub>2</sub>) and thromboxane A<sub>2</sub> formation, two potent substances with opposing biological effects. The balance between these two substances is important for an equilibrated interaction of platelets with the wall of a blood vessel. *Moncada* delineated the different ways of interfering with this balance and its impact in the development of thrombosis and arteriosclerosis. As shown by *Haefliger* and coworkers, a metabolic product from the fungus *Penicillium funiculosum*. desacetywortmannin (fig.6) has a potent effect in various inflammation models. This compound does appear not to inhibit prostaglandin synthesis and its

mechanism of action as an anti-inflammatory agent is subject to further investigations.

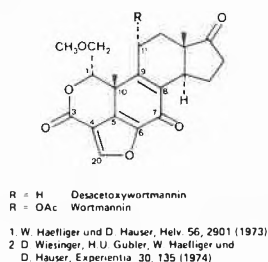


Fig. 6: Structures of wortmannin and desacetoxywortmannin

*C. H. Hassal* discussed small molecular weight inhibitors of elastase which might find uses in combatting degenerative tissue degrading processes found in diseases such as pancreatitis, arthritis and emphysema. Using X-ray crystallographic data on porcine pancreatic elastase *Hassal* defined those factors contributing to the binding of oligopeptides to the active site of the enzyme. As a result elastase inhibitors such as propionyl-ala-pro-cyclohexylamide have been designed which were shown to have activity in vivo as they inhibit elastase induced rat paw oedema.

The enzymatic methylation of macromolecules has gained considerable interest since the discovery of abnormal methylation patterns of t-RNA in a variety of tumors as well as in cells transformed by oncogenic viruses. In her lecture *M. Robert-Géro* discussed synthetic analogs of S-adenosyl-homocysteine which were shown to be inhibitors of oncogenic transformation of chick embryo fibroblasts infected by Rous sarcoma virus. They also inhibit other oncogenic RNA and DNA viruses and are particularly toxic for cells transformed by chemical carcinogens. Analogous activities have been found for two antifungal antibiotics, sinefungin and dehydrosinefungin, the former being especially

active against *Plasmodium falciparum* in human erythrocytes. In vitro these inhibitors effect enzymatic methylation of t-RNA, m-RNA, protein and phospholipid. Furthermore they inhibit various enzymes involved in the metabolism of S-adenosylhomocysteine.

Typical and well known examples of a coenzyme-analog inhibitors are the folic acid antagonists which inhibit bacterial dihydrofolic acid reductase. Novel structures and new derivatives of known compounds were presented by *H. Vergin* and *R. Kompis*. These contributors stressed once again the usefulness of this type of enzyme inhibitors in chemotherapy.

### Current and Future uses of Enzyme Inhibitors

The lectures presented during the meeting on "enzyme inhibitors" gave a wealth of valuable information to those investigators seeking novel structures in the design of biospecific enzyme inactivators. In a number of cases the possible or probable use of such compounds in therapy of diseases was confirmed or suggested. Although limited in number the examples as summarized in table 6 clearly show that the concept of biospecific drug design is on the verge of reaching adolescence. As novel target enzymes are being defined, new mechanism based inhibitors will be designed and tested for their clinical usefulness. In addition the concept of mechanism based inhibitors will lead to novel effector molecules that will find applications in agricultural chemistry and applied as well in basic enzymology (Table 7). One of the unresolved problems in analytical enzymology pertains to the determination of the absolute amount of an enzyme present in a given solution or in a biological fluid. Novel inhibitors, highly specific for a particular enzyme, will allow the determination of its functional molarity, a procedure that up to now has found only limited application. Furthermore highly specific inhibitors are and will be

Table 6: Suggested applications of mechanism based enzyme inhibitors in therapy of diseases

Disease	Inhibitor(s)	Affected enzyme/reaction *
Adipositas, Diabetes, Hyperlipemia	Acarbose (Bay g 5421)	Glycosidases (110)
Arthritis, Emphysema, Pancreatitis	Derivatives of peptides	Elastase (259)
Cancer	N-(Phosphonoacetyl)-L-aspartate Maltol, squaric acid Derivatives of S-adenosylmethionine	Aspartate transcarbamoylase (8) Glyoxylase (13) Methyltransferases (62)
Huntington's disease	Derivatives of GABA	GABA-amimotransferase (92)
Hypertension	Derivatives of succinyl-proline	Converting enzyme (224)
Infections: bacterial	$\beta$ -Lactam antibiotics	$\beta$ -Lactamase (163)
bacterial, viral	2,4-Diamino-5-benzyl-pyrimidines	Dihydrofolate reductase (177, 191)
fungal	Sinefungin	Methyltransferases (61)
parasitic	Derivatives of S-adenosyl methionine	Methyltransferases (61)
Inflammation	Wortmannin and derivatives Peptide-chlorobenzyl esters	Prostaglandin biosynthesis (245) C3-Convertase (261)

Compiled from reference [1];

\* Numbers in parenthesis refer to page numbers of reference [1]

Table 7: Further use of mechanism based enzyme inhibitors

Agricultural chemistry –	Inhibition of a metabolic pathway unique to a particular living organism
Industrial enzymology –	Large scale enzyme purification by biospecific adsorption/desorption
Clinical enzymology –	enzyme standardization by determination of functional molarity
Basic enzymology –	delineation of enzyme mechanism

used in the purification of enzymes on a technical scale. They certainly prove to be useful tools in the delineation of enzyme mechanism.

## References

- 1 Proceedings of the Meeting on "Enzyme Inhibitors", U. Brodbeck (Ed.) Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, in press.
- 2 Abeles, R.H. and Maycock, A.L.: Acc. Chem. Res. 9 (1976) 313–319.
- 3 Rondo, R.R.: Science 185 (1974) 320–324.
- 4 Christen, P.: Meth. Enzymol. 46 (1977) 48–54.
- 5 Pauling, L.: Chem. Eng. News 24 (1946) 1375–1377.
- 6 Lienhard, G.E.: Ann. Rep. Med. Chem. 7 (1972) 249–257.
- 7 Lienhard, G.E.: Science 180 (1973) 149–154.
- 8 Wolfenden, R.: Nature 223 (1969) 704–707.
- 9 Wolfenden, R.: Acc. Chem. Res. 5 (1972) 10–18.
- 10 Bloch, K.: in "The Enzymes", (P.D. Boyer, ed.) 3rd ed., vol. 5, pp.441–464, Academic Press New York (1971).

## Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

## Some Reactions on 2-Chloroacetylphenothiazine \*

H.H. Zoorob \*\*, W.S. Hamama

Faculty of Science, El-Mansoura University, Chemistry Department, Egypt

M. T. El-Wassimi, M. M. Abbasi

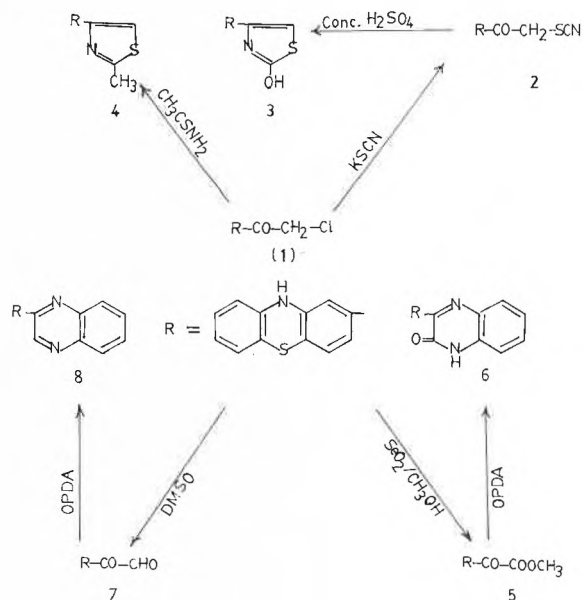
Faculty of Science, Assuit University and Faculty of Science, Tanta University, Chemistry Department, Egypt.

## Abstract:

The possibility of using 2-chloroacetylphenothiazine (1) for the synthesis of thiazole moieties has been studied. In addition, we have investigated the conversion of 1 to methyl phenothiazine-2-glyoxylate (5) and phenothiazine-2-glyoxaldehyde (7) by the action of  $\text{SeO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  and dimethylsulphoxide respectively.

The interesting pharmacological properties of phenothiazine prompted us to introduce new substituents into this molecule. One of these variations is the introduction of heterocyclic moieties in the 2-position of the phenothiazine [1]. Therefore, we studied the possibility of using 2-chloroacetylphenothiazine (1) to synthesize a thiazole system containing in the 4-position a phenothiazin-2-yl group.

Thus, 2-chloroacetylphenothiazine (1), prepared according to method of Burger & Clements [2], readily condenses with potassium thiocyanate in ethanol to give 2-(thiocyanato-acetyl)-phenothiazine (2). Treat-



\* Received August 19, 1980.

\*\* Author to whom correspondence may be addressed.

Scheme 1

ment of 2 with concentrated sulphuric acid gave 2-(2-hydroxy-4-thiazolyl)-phenothiazine (3). The IR spectrum of 3 showed absorption bands at 3100 (OH), 3310 (NH) and at 1590  $\text{cm}^{-1}$  (thiazole moiety).

Compound 1 reacts readily with thioacetamide in boiling alcohol to give 2-(2-methyl-4-thiazolyl)-phenothiazine (4). It may be mentioned its isomer, 2-(4-methyl-2-thiazolyl)-phenothiazine, was synthesized by Rhône-Poulenc [3]. Structure 4 was established through its analysis and IR spectrum, which showed peaks at 1590 (thiazole moiety), 3360 (NH) and at 1480, 1360  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ).

Methylphenothiazine-2-glyoxylate (5) was synthesized by oxidation of 2-chloroacetylphenothiazine (1) with selenium dioxide in absolute methanol according to the synthesis of ethyl phenylglyoxylate [4]. Compound 5 was not obtained in crystalline form and was therefore characterized as its quinoxalinone derivative 6, the 2-(2-oxo-1,2-dihydro-3-quinoxaliny)-phenothiazine (6), made by condensation of o-phenylenediamine (OPDA) with 5. The IR spectrum of the quinoxalinone derivative 6 showed absorptions at 1615 ( $\text{C}=\text{O}$  amide) and at 3360  $\text{cm}^{-1}$  (NH), any signal of the starting ester is absent. Its mass spectrum shows the molecular ion  $\text{M}^+$  at  $m/e$  343 which is in good agreement with the proposed structure.

The use of 2-chloroacetylphenothiazine (1) for the synthesis of phenothiazine-2-glyoxylaldehyde (7) was studied. This glyoxylaldehyde 7 was obtained in crystalline form by the action of dimethylsulphoxide on 1, according to Saikachi's procedure [5]. Treatment of 7 with o-phenylenediamine afforded 2-(2-quinoxaliny)-phenothiazine (8). The thiosemicarbazone derivative of 7 was prepared by reacting it with thiosemicarbazide. The IR spectrum of 7 shows at 1580 (aldehydic group) and at 1610  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), while in 8 these signals could not be seen.

## Experimental

Melting points (uncorrected) were taken in open capillary tubes by the use of *Gallenkamp* electric melting point apparatus. Infrared spectra were performed on Pye Unicam Infracord Spectrophotometer model SP 2000 using KBr. The mass spectrum was taken on an A.E.I. MS 9 instrument.

### 2-(Thiocyanato-acetyl)-phenothiazine (2):

A solution of 2-chloroacetylphenothiazine (1) (2.75 g, 10 mmole) in ethanol (40 ml) was added to a solution of potassium thiocyanate (1.54 g; 14 mmole) in ethanol (5 ml). The mixture was heated for an hour with stirring on a boiling steam bath. The precipitate was isolated by filtration and recrystallized from benzene to give 2 as orange crystals, m.p. 215–216°C (quantitative yield).

*Analysis:*  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}_2$  (298.39)

required: C: 60.38; H: 3.38; S: 21.49

found: C: 60.64; H: 3.48; S: 21.67.

### Cyclization of 2: 2-(2-hydroxy-4-thiazolyl)-phenothiazine (3):

A mixture of 2 (2.09 g; 7 mmole) in glacial acetic acid (40 ml) and concentrated sulphuric acid (0.3 ml) was heated with stirring for 30 minutes on a steam bath and then cooled. The precipitate

was recrystallized from isopropanol-benzene mixture (1:1) to give 3 as yellow-brown crystals, m.p. 300°C (90% yield).

*Analysis:*  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}_2$  (298.39)

required: C: 60.38; H: 3.38; S: 21.49

found: C: 60.72; H: 3.13; S: 20.99.

### 2-(2-Methyl-4-thiazolyl)-phenothiazine (4):

A solution of 2-chloroacetylphenothiazine (1) (0.83 g; 3 mmole) and thioacetamide (0.23 g; 3 mmole) in ethanol (20 ml) was heated with stirring on a steam bath for an hour, and then cooled. The precipitate formed was recrystallized from ethanol to give 4 as yellow crystals, m.p. 183°C (quantitative yield).

*Analysis:*  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$  (296.42)

required: C: 64.83; H: 4.08; S: 21.64

found: C: 64.62; H: 4.28; S: 21.33.

### 2-(2-Oxo-1,2-dihydro-3-quinoxaliny)-phenothiazine (6):

A mixture of 2-chloroacetylphenothiazine (1) (13.7 g; 50 mmole), selenium dioxide (5.85 g; 50 mmole) and absolute methanol (50 ml) was stirred and refluxed for 10 hours. The selenium was removed and the filtrate was evaporated, leaving methyl phenothiazine-2-glyoxylate (5) as an oil.

A solution of o-phenylenediamine (1 g; 10 mmole) in ethanol (20 ml) was added to one tenth of the volume of the crude glyoxylate 5 and the mixture was heated on a steam bath for 30 minutes. After dilution with water the precipitate formed was crystallized from benzene to give 6 as brown-red crystals, m.p. 206°C (60% yield).

*Analysis:*  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$  (343.41)

required: C: 69.95; H: 3.82; N: 12.24

found: C: 70.25; H: 3.65; N: 12.47.

### Phenothiazine-2-glyoxylaldehyde (7):

A solution of 2-chloroacetylphenothiazine (1) (0.826 g; 3 mmole) in dimethylsulphoxide (7 ml) was heated for 4 hours on a steam bath and allowed to stand overnight. After the addition of water (50 ml) the precipitate formed was recrystallized from benzene and gave red crystals, m.p. 194°C (70% yield). Its thiosemicarbazone derivative was crystallized from alcohol, yellow crystals, m.p. 182°C.

*Analysis:*  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}$  (255.30)

required: C: 65.87; H: 3.55

found: C: 65.49; H: 3.73

### 2-(2-Quinoxaliny)phenothiazine (8):

A solution of o-phenylenediamine (1.08 g; 0.01 mole) in ethanol (20 ml) was added to glyoxylaldehyde derivative 7 (2.55 g; 0.01 mole) in ethanol (5 ml). The mixture was heated on a steam bath for 30 minutes and then diluted with water. The crystalline mass separating was filtered off and recrystallized from ethanol to give 8 as yellow crystals, m.p. 230°C (77% yield).

*Analysis:*  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$  (327.41)

required: C: 73.37; H: 4.00; N: 12.84

found: C: 73.66; H: 4.32; N: 12.59.

## References

- 1 A. R. Katritzky and A. J. Boulton: "Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. 9, Academic Press, New York, (1968) p. 321.
- 2 A. Burger and J. B. Clements: *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 1113.
- 3 Rhône-Poulenc, Belg. Pat. 612886 (1962); C.A., 59 (1963) 1653c.
- 4 J. P. Schaefer and E. J. Corey: *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 1827.
- 5 H. Saikachi and J. Matsuo: *Yakugaku Zasshi*, 88 (1968) 1306.

# Vortragsreferate

## Société Chimique de Genève

3 mars 1980

Dr. *Huong Do Duc*, Rue Charles Georg 2, 1209 Genève

### Etude du Transfert de Matière sur une Electrode Disque-Anneau à Circulation forcée d'Electrolyte

Dans l'industrie électrochimique, une grande vitesse de transfert de matière est souvent nécessaire pour accélérer la réaction. L'augmentation du transfert de matière peut être réalisée soit en agitant la solution, soit en tournant l'électrode soit encore en utilisant une cellule à circulation forcée d'électrolyte.

Le but de la présente étude était d'entreprendre la recherche de l'influence d'un certain nombre de variables et de corréler empiriquement les résultats dans le cas d'un jet heurtant normalement une électrode stationnaire à disque-anneau.

Pour la partie expérimentale, nous avons utilisé une électrode à disque et anneau en platine. Cette électrode est caractérisée par le rayon du disque ( $r_1$ ), rayon intérieur ( $r_2$ ) et rayon extérieur de l'anneau ( $r_3$ ). La cellule d'électrolyse consiste en une partie cylindrique munie de 4 orifices pour l'écoulement de la solution et 2 couvercles en plexiglas. L'électrode de travail et l'électrode de référence au calomel sont introduites dans la cellule par le couvercle supérieur tandis que la contre électrode en platine et le tube d'injection sont fixés dans le couvercle inférieur. L'électrolyte circule à travers la cellule par l'intermédiaire d'une pompe. Le débit est régulé par deux vannes et mesuré à l'aide d'un débit mètre préalablement étalonné. Pour tester ce système nous avons utilisé une solution  $10^{-3}$  M  $\text{CuCl}_2$  et  $5 \cdot 10^{-1}$  M  $\text{KCl}$ . Sur le disque, on fait varier la tension dans le sens cathodique et les réactions ayant lieu sont:



La réaction ayant lieu sur l'anneau maintenu à 0.4 V peut être représentée par:



Le cuivre monovalent est engendré sur le disque par l'intermédiaire de la réaction (1). Pour rechercher la corrélation expérimentale entre le courant limite  $i$  observé avec la réaction (1) et la vitesse du fluide  $u$ , nous avons reporté ces valeurs sur une échelle logarithmique. La droite ainsi obtenue a une pente proche de 0,5. Autrement dit le courant est proportionnel à la racine carrée de la vitesse du fluide. Ce résultat est en parfait accord avec celui obtenu par *Bazan* et *Coll* [1].

Nous avons observé des valeurs de pente différentes pour les droites  $i = f(u)^{0,5}$  lorsque la distance électrode-tube d'injection varie. Ceci est dû à différentes vitesses de fluide près de la surface de l'électrode. Les essais effectués avec 3 types de tube d'injection (cylindrique, étiré, ou large rebord en téflon) montrent que la forme n'a pas une grande influence sur le courant.

Le rapport du courant d'anneau sur celui du disque ( $i_R/i_D$ ) est faible à grande vitesse du fluide. En effet dans de tel cas, une partie du fluide après avoir heurté l'électrode retombe au sein de la solution au lieu de traverser radialement l'électrode pour être détecté sur l'anneau. Cependant, à certaine distance critique, le rapport  $i_R/i_D$  reste constant autour de la valeur 0,3. Cette valeur est d'ailleurs plus faible que celle du facteur de collection calculée pour l'électrode à disque et anneau tournante.

Nous avons appliquée ce système à l'étude de la dissolution anodique de l'étain dans une solution  $2 \cdot 10^{-1}$  M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Une électrode à disque et anneau en étain est utilisée dans ce cas. La courbe tension-courant montre 2 pics correspondants à la dissolution du disque en des espèces stanneux et stanniques. Ces ions sont entraînés par le mouvement de l'électrolyte et passent devant l'anneau pour être détectés. Nous observons donc 2 pics

de réduction sur l'anneau correspondants aux 2 pics d'oxydation sur le disque. Au point de vue qualitative, ce résultat est identique à celui obtenu précédemment avec une électrode à disque et anneau tournante [2].

En conclusion, l'électrode à disque et anneau soumis à l'impact d'un jet d'électrolyte apparaît comme une technique promettante pour les études électrochimiques, électroanalytiques ou les études de corrosion dans un système à circulation continue d'électrolyte. Un des avantages de ce système réside dans sa simplicité. Les connexions électriques avec des pièces en mouvement, ou en rotation sont évitées. Cependant, beaucoup reste à faire afin de trouver la meilleure disposition de l'électrode et du système pour chaque application particulière.

Auteuréfé

### Literature

- 1 *J.C. Bazan, S.L. Marchiano et A.J. Arvia*: Electrochim. Acta 12, 821, 1967
- 2 *H. Do Duc et P. Tissot*: J. Electroanal. Chem. 102, 59, 1979.

3 mars 1980

Dr. *J. Weber*, Dépt. de Chimie Physique, Université de Genève

### Quelques résultats théoriques concernant la structure électronique des métallocènes

Ayant été abondamment étudiés sur le plan expérimental depuis leur découverte il y a quelque vingt-cinq ans, les métallocènes constituent une série idéale pour une étude théorique: nombre de données expérimentales restent à interpréter et on peut tirer parti de la haute symétrie de ces composés ( $D_{5h}$  ou  $D_{5d}$ ) pour simplifier les calculs. Nous avons donc entrepris leur étude théorique aussi poussée que possible en utilisant la technique d'orbitales moléculaires *Hartree-Fock-Slater X $\alpha$*  dans la version dite de la diffusion multiple proposée par *Slater* et *Johnson*. En comparant avec l'expérience le plus grand nombre possible de propriétés calculées, une telle étude devrait faciliter l'interprétation des données expérimentales tout en constituant un test important pour estimer la validité du modèle pour le calcul des propriétés des complexes organométalliques.

Dans un premier temps, les composés étudiés sont  $\text{M}(\text{cp})_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) et leurs monocations. Dans tous les cas, l'ordre des orbitales de type métal 3d est  $e_g(3d\delta) \approx a_{1g}(3d\sigma) < e_g(3d\pi)$ , en utilisant les notations correspondant à une symétrie  $D_{5d}$  (pseudo-axiale). Les interactions covalentes conduisent à une forte donation  $\pi(\text{cp} \rightarrow \text{M})$  et une faible donation  $\delta(\text{M} \rightarrow \text{cp})$ , avec pour résultat une charge positive de l'ordre de +0.6 pour  $\text{Co}(\text{cp})_2$  et donc fortement réduite par rapport à la prédiction brute d'un modèle purement électrostatique (+2.0). Cette valeur est en bon accord avec celle déduite des spectres d'absorption X (+0.4).

Dans la grande majorité des cas, les prédictions concernant les énergies d'ionisation et d'excitation électronique sont en accord qualitatif et quantitatif avec les spectres photoélectroniques et d'absorption UV. On sait que c'est là une des qualités essentielles du modèle utilisé et cette conclusion est encore renforcée par les présents calculs. En outre, les différences observées dans les structures électroniques de l'état fondamental des divers composés vont de pair avec les tendances expérimentales de plusieurs propriétés. C'est ainsi que les densités de spin sur le métal calculées pour les composés paramagnétiques suivent la série  $\text{Fe}(\text{cp})_2^+ > \text{Mn}(\text{cp})_2 > \text{Co}(\text{cp})_2 > \text{Ni}(\text{cp})_2^+$ , en plein accord avec les résultats déduits des spectres EPR. Enfin, et cela est surprenant pour un modèle conçu essentiellement pour prédire des propriétés monoélectroniques, les courbes d'énergie potentielle obtenues en faisant varier la distance métal-cycle s'accordent

bien avec la géométrie à l'équilibre des composés; par exemple, pour l'état fondamental  ${}^3E_g$  de  $Mn(cp)_2$ , la distance verticale métal-cycle est de 1.72 Å (calculé) et de 1.76 Å (expérimental). Cela suggère qu'outre les propriétés dérivées de la structure électronique, cette méthode pourrait aussi s'appliquer avec succès pour prédire la géométrie des complexes organométalliques.

Autoréférent

## Chemische Gesellschaft Fribourg

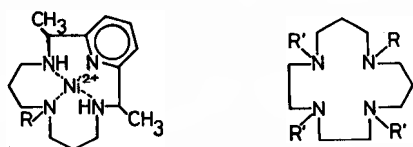
20. Mai 1980

Thomas A. Kaden, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Spitalstrasse 51, 4056 Basel

### Synthese und Metallkomplexe funktionalisierter Tetraazamakrozyklen

Die koordinationsfähigen Atome der meisten in der Literatur beschriebenen Makrozyklen sind ein integraler Teil der Ringstruktur [1]. In den letzten Jahren wurden jedoch einige funktionalisierte Tetraazamakrozyklen dargestellt, die an Seitenketten eine oder mehrere zusätzliche komplexbildende Gruppen tragen [2-5]. Während die Synthese per-substituierter Tetraazacycloalkane relativ leicht ist, bildet die Herstellung mono-N-substituierter Verbindungen eine schwierige Aufgabe.

Wir haben in den letzten Jahren zwei verschiedene Wege für die Herstellung solcher mono-N-substituierter Tetraazamakrozyklen mit Erfolg ausprobiert. Der erste Weg soll am Beispiel der Templatreaktion von 2,6-Diacetylpyridin mit 4-(2-N,N-Dimethylaminoäthyl)- oder 4-(2-Hydroxyäthyl)-1,7-diamino-4-azaheptan in Gegenwart von  $Ni^{2+}$  exemplifiziert werden [3,4]. Die Produkte dieser Reaktion, die  $Ni^{2+}$  Komplexe der zyklischen Schiff'schen Basen, wurden mit  $PtO_2/H_2$  zu **1** resp. zu **2** reduziert, aus welchen durch Entmetallisierung mit KCN die freien Makrozyklen erhalten wurden. In dieser Synthese wird die Seitenkette mit der koordinationsfähigen Gruppe vor der Zyklisierungsreaktion eingeführt. Dies ist im allgemeinen nicht besonders vorteilhaft, wenn für jede neue Seitenkette die Ringschlussreaktion, die gerade die schwierigste Stufe der ganzen Synthese ist, neu durchgeführt werden muss.



- 1**  $R = CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$   
**2**  $R = CH_2-CH_2-OH$

- 3**  $R = \text{Benzyl}, R' = \text{Tosyl}$   
**4**  $R = H, R' = \text{Tosyl}$   
**5**  $R = CH_2-CONH_2, R' = \text{Tosyl}$   
**6**  $R = CH_2-CONH_2, R' = H$

Es schien uns deshalb wünschenswert noch eine zweite Synthese zu entwickeln, in der man die Seitenkette erst nach der Zyklisierung einführen kann. Diese Möglichkeit wurde am Beispiel der Kondensation von N,O'-Tritosyl-diäthanolamin mit dem Dinatriumsalz von N,N-Bis(3-tosylaminopropyl)-benzylamin in DMF nach der Methode von Richman und Atkins [6] verwirklicht [5]. Das Produkt der Reaktion ist **3**. Durch Abhydrieren der Benzylgruppe mit  $Pd/H_2$  in Eisessig erhält man die Schlüsselverbindung **4**, die nur eine für die Alkylierung zugängliche Aminogruppe besitzt. So kann **4** mit einer Reihe von Alkylierungsmitteln wie Iodacetamid, Aziridintosylat und Acrylnitril

umgesetzt werden. Nach der Detosylierung erhält man dann die gewünschten mono-N-substituierten Derivate. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass man die aufwendige Zyklisierung unabhängig von der Natur der Seitenkette nur einmal durchführen muss.

Die Metallkomplexe solcher mono-N-funktionalisierter Tetraazamakrozyklen zeigen einige interessante Eigenschaften, deren Studium aber oft durch das Auftreten von Isomeren erschwert ist. In Falle von **1** sind mindestens drei Isomere vorhanden, die man durch Chromatographie an Sephadex SP-25 Ionenaustauscher trennen und in reiner Form isolieren kann [4]. Jedes Isomer tritt je nach Versuchsbedingungen nochmals in zwei Formen auf [3]. Aus schwach sauren Lösungen kristallisiert das Triperchlorat  $Ni(LH)(ClO_4)_3$  ( $NiL = 1$ ) aus. Sein IR-Spektrum zeigt zwischen 2700 und 2300  $cm^{-1}$  die typischen Interkombinationsbanden der Ammoniumgruppe [7], so dass man annehmen muss, dass die Dimethylaminogruppe der Seitenkette protoniert ist.  $Ni(LH)(ClO_4)_3$  absorbiert im Festkörper bei 480 nm und gelöst in Aceton bei 476 nm, was für eine quadratisch planare Koordinationsgeometrie des  $Ni^{2+}$  spricht.

Die zweite Form von **1** erhält man, wenn man 2,6-Lutidin zu einer Lösung von  $Ni(LH)(ClO_4)_3$  in Aceton gibt. Das so erhaltene blauviolette Produkt, das auf die Analyse  $NiL(ClO_4)_2$  stimmt, zeigt keine Interkombinationsbanden im IR-Spektrum und gibt ein typisches Absorptionsspektrum für ein hexa-kordiniertes paramagnetisches  $Ni^{2+}$ . Der Farbwechsel von gelb nach blau-violett findet auch in wässriger Lösung statt, wenn man das pH vom sauren ins basische verschiebt. Die spektrophotometrische Titration von  $Ni(LH)(ClO_4)_3$  mit 0.1 M NaOH ergab einen  $pK_H$ -Wert 6.29 bei 25° und  $I = 0.5$ . Das reversible Säure-Basen Gleichgewicht und der zugehörige Farbwechsel von gelb nach blau-violett können durch eine pH-abhängige Strukturreorganisation des Komplexes erklärt werden. Im sauren Gebiet ist die Dimethylaminogruppe der Seitenkette protoniert und das  $Ni^{2+}$  ist dann durch die vier Stickstoffatome des Makrozyklus quadratisch planar koordiniert. Im basischen pH-Gebiet wird die Dimethylammoniumgruppe deprotoniert, es entsteht eine koordinationsfähige Gruppe, die sich an das  $Ni^{2+}$  anlagert, wobei unter Beteiligung des Lösungsmittels eine pseudo-oktaedrische Geometrie für das Metallion resultiert.

Ähnliche Reaktionen mit solchen Farbwechseln wurden auch für **2** und für den  $Cu^{2+}$ -Komplex von **6** beobachtet. Diese Versuche zeigen, dass sich unter geeigneten Versuchsbedingungen die Endgruppe solcher mit einer Seitenkette substituierter Makrozyklen an das Metallion anlagern und somit die Eigenschaften und die Koordinationsgeometrie des Zentralatoms verändern kann.

Autoreferat

### Literatur

- D. H. Busch*: Helv. Chim. Acta. Fasc. Extraordinarius *Alfred Werner* 1967, S. 174;  
*N. Curtis*: Co-ordination Chem. Rev. 3 (1968) 3;  
*L. F. Lindoy* and *D. H. Busch*: "Preparative Inorganic Chemistry", Ed. W. Jolly, Vol. 6, Wiley, New York, 1971, S. 1;  
*L. F. Lindoy*, Chem. Soc. Rev. 5 (1975) 421.
- H. Stetter* und *W. Frank*: Angew. Chem. 88 (1976) 760;  
*H. Häfliger* und *Th. A. Kaden*: Helv. Chim. Acta 62 (1979) 683.
- T. J. Lotz* und *Th. A. Kaden*: Chem. Commun. 16 (1977).
- T. J. Lotz* und *Th. A. Kaden*: Helv. Chim. Acta, 61 (1978) 1376.
- M. Hediger* und *Th. A. Kaden*: Chem. Commun. 14 (1978).
- J. E. Richman* und *Th. J. Atkins*: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 2268.
- L. J. Bellamy*: "The infrared spectra of complex molecules", Methuen, London, 1954.

## Chemische Gesellschaft Zürich

2. Juli 1980

Prof. Dr. Philip Coppens, State University of New York at Buffalo, Chemistry Department, Buffalo, N.Y. 14214.

## Experimental Charge Density Distribution in Metal-Metal and Metal-Ligand Bonds

X-ray crystallography is known for its ability to provide three-dimensional atomic structure. But in addition more basic information can be extracted from elastic x-ray scattering, which is the distribution of the electronic charge in solids. As x-ray scattering is due to the interaction of electromagnetic radiation with the electrons in the crystal, the charge distribution is the primary information, while the assignment of atomic positions to maxima in the charge distribution is conjectural, but not always correct in detail.

For molecules containing heavier atoms, such as transition metal elements, experimental difficulties are encountered, which result from the larger ratio of core versus valence electrons. This means that the effect of chemical bonding on the electron distribution is a smaller part of the total signal that is being measured. But a detailed analysis shows that heavier atom structures can be studied provided absorption effects are carefully accounted for. On the theoretical side the large number of atomic orbitals involved dictates the use of restricted basis sets or other approximations. Furthermore many transition metal complexes have low-lying virtual orbitals so that a single determinant SCF wave function may be inadequate for describing the system. Such uncertainties increase the need for comparison with experiment.

A non-comprehensive list of some single-metal atom complexes of which the charge density has been studied experimentally is given in Table 1. Peaks of electron density corresponding to electrons in ligand-field stabilized 3-d orbitals are commonly found around the metal atoms. In the octahedral field these are the  $t_{2g}$  orbitals  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ . When equally occupied these orbitals give an electron distribution which peaks in the body diagonal direction of the octahedral field. Such peaks are observed for  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Co}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cr}(\text{CN})_6$  and  $\text{FeS}_2$ , all of which have octahedral or distorted octahedral coordination.

Table 1: Studies of complexes with a single transition metal atom

$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_6$	Rees and Coppens (1973)	[1]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Co}(\text{CN})_6$	Iwata and Saito (1973)	[2]
$\text{Ni}_2\text{SiO}_4$	Marumo, Isobe, Saito, Yagi and Akimoto (1974)	[3]
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Co}(\text{CN})_6$	Iwata (1977)	[4]
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Rees and Mitschler (1976)	[5]
$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	Toriumi, Ozima, Akoagi and Saito (1978)	[6]
$\alpha\text{K}_2\text{CrO}_4$	Toriumi and Saito (1978)	[7]
$\text{NaK}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$	Ohba, Toriumi, Sato and Saito (1978)	[8]
$\text{FeS}_2$	Stevens, DeLucia and Coppens (1980)	[9]
$\text{KFeS}_2$	Stevens (1979)	[10]
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2$	Takusagawa and Koetzle (1979)	[11]
$\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	Takusagawa and Koetzle (1980)	[12]
Co porphyrin	Stevens (1980)	[13]

A more quantitative analysis of the orbital occupancies has been made for iron pyrite, [9] in which the iron atom is surrounded by a trigonally distorted octahedron of sulfur atoms at 2.2633(3) Å. Magnetic susceptibility and Mossbauer data suggest a population of the  $t_{2g}$  orbitals by all d electrons. The large asymmetry of the electron distribution is indeed confirmed by the experimental electron deformation density, which shows accumulation in directions not pointing to the sulfur ligands.

The occupancy of the  $a_g$ ,  $e_g'$  and  $e_g$  orbitals in the distorted

octahedral field (local symmetry  $\bar{3}m$ ) can be derived from a multipole refinement of the X-ray data. The procedure which is valid in the crystalfield approximation, i.e. when covalency effects are negligible, leads to occupancies of 1.98 [12], 3.36 [15] and 0.66 [15] electrons for the  $a_g$ ,  $e_g$  and  $e_g'$  orbitals respectively. This is in agreement with the expected order of the energy levels, but also indicates that covalency effects are significant and must account for the apparent occupancy of the highest crystal field energy level. Similar analyses have been completed for  $\text{KFeS}_2$  [10] and Co tetraphenyl porphyrin [13].

At present few electron density studies of metal cluster compounds have been completed. The listing in Table 2 shows two chromium, four nickel and a manganese binuclear cluster and one trinuclear cobalt compound.

Table 2: Experimental charge density studies of metal-metal bonding

compound	reference
$\mu(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{CpNi})_2$	Wang and Coppens (1976) [14]
$[(\text{CO})_2\text{CpFe}]_2$	Mitschler, Rees and Lehmann (1978) [15]
$\mu(\text{cyclooctaene})(\text{CpCr})_2$	Kruger (1978) [16]
$[\text{Cr}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2$	DeLucia, Stevens and Coppens (1978) [17, 18]
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiOCH}_3]_2$	Kruger (1980) [19]
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiSCH}_3]_2$	Kruger (1980) [19]
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCH}_3]$	Kruger (1980) [19]
$[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$	Mitschler and Rees (1980) [20]

Where parallel theoretical electron density maps are available the agreement is generally satisfactory. The available evidence points to the absence of strong density accumulations in bonds involving d orbitals, which have a very different appearance in deformation density than bonds between first row atoms.

There is nevertheless a noticeable difference between the multiple bond in dichromiumtetraacetate which shows a broad region of excess electron density and a very weak bond as found in bis-(dicarbonylcyclopentadienyl iron).

The acetylene molecule in  $\mu$  acetylene bis(cyclopentadienyl nickel) is strongly perturbed, the molecule deviating from linearity by more than  $30^\circ$  at each of the carbon atoms. Both the theoretical and the experimental electron density maps show a displacement of the bond peak from the bond axes in a direction away from the nickel atoms, an indication that the C-C bond may be bent such as to increase overlap between metal orbitals and bonding hybrids on the carbon atoms involved in carbon-metal bonding.

A significant perturbation of the ligand density has been observed in chromium-hexacarbonyl [5]. The experimental results for this compound give evidence for depletion of the highest occupied  $\sigma$  ( $5\sigma$ ) and gain in the lowest occupied  $\pi$  ( $2\pi$ ) orbitals, in agreement with the accepted  $\sigma$ -bonding  $\pi$  backbonding mechanism.

The experiment does not yield information on the individual molecular orbitals, which often must be considered to understand details of bonding in a complex. But the electron density is a uniquely defined observable unlike the M.O.'s and it may be linked to the individual molecular orbitals through a theoretical calculation calibrated by its agreement with experiment.

As larger complexes are to be studied experimental demands in terms of diffractometer time and computing capability become exceedingly severe. Use of more intense sources such as synchrotron beams and online computer analysis should allow further development of this field.

Summarized by the author

## References

- 1 B. Rees and P. Coppens: Acta Cryst B29 (1973) 2516.
- 2 M. Iwata and Y. Saito: Acta Cryst B29 (1973) 822.
- 3 F. Marumo, M. Isobe, Y. Saito, T. Yagi and S. Akimoto: Acta Cryst B30 (1974) 1904.

- 4 *M. Iwata*: Acta Cryst B33 (1977) 59.
- 5 *B. Rees* and *A. Mitschler*: J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 7918.
- 6 *K. Toriumi*, *M. Ozima*, *M. Akaogi* and *Y. Saito*: Acta Cryst B34 (1978) 1093.
- 7 *K. Toriumi* and *Y. Saito*: Acta Cryst B34 (1978) 3149.
- 8 *S. Ohba*, *K. Toriumi*, *S. Sato* and *Y. Saito*: Acta Cryst B34 (1978) 3535.
- 9 *E. D. Stevens*, *M. L. DeLucia* and *P. Coppens*: Inorg. Chem. 19 (1980) 813.
- 10 *E. D. Stevens*: unpublished results.
- 11 *F. Takusagawa* and *T. F. Koetzle*: unpublished results.
- 12 *F. Takusagawa* and *T. F. Koetzle*: ACA Program and Abstracts Series 2, 7 (1980) 16.
- 13 *E. D. Stevens*: ACA Program and Abstracts Series 2, 7 (1980) 17.
- 14 *Y. W. Wang* and *P. Coppens*: Inorg. Chem. 15 (1976) 1122.
- 15 *A. Mitschler*, *B. Rees* and *M. S. Lehmann*: J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 3390.
- 16 *W. Geibel*, *G. Wilke*, *R. Goddard*, *C. Kruger* and *R. Mynott*: J. Organomet. Chem. 160 (1978) 139.
- 17 *M. L. DeLucia*: Thesis, State University of New York at Buffalo (1977).
- 18 *M. Benard*, *P. Coppens*, *M. L. DeLucia* and *E. D. Stevens*: Inorg. Chem. In press.
- 19 *C. Kruger*: Abstracts Darmstaedter Symposium on Structure Analysis and Theoretical Chemistry (1980) p. 54.
- 20 *A. Mitschler* and *B. Rees*: to be published.

# Praxis, Technik

## The Birth of Modern Atomic Absorption Spectroscopy\*

Alan Walsh\*\*

I am very pleased to take part in this symposium to celebrate the twenty-fifth anniversary of Perkin-Elmer AG as a company office in Switzerland. It is a happy coincidence that it was also twenty-five years ago that the first papers were published on "modern" atomic absorption spectroscopy. Since Perkin-Elmer is now the world's leading producer of atomic absorption equipment it was suggested to me that, on this anniversary occasion, it would be appropriate if I indulged in some personal comments and reminiscences regarding the events which led to my interest in atomic absorption spectroscopy and to Perkin-Elmer's entry into this field.

First let me remind you that the basic principles of atomic absorption methods of elemental analysis were discovered in 1859 by *Kirchhoff* and *Bunsen*. In their famous experiments they discovered that when various elements were vapourized in flames, each gave a characteristic spectrum, so that the occurrence of a line at a given position in the spectrum, i.e. at a given wavelength, indicated the presence of a specific element. They then studied the absorption of light by flames and found that elements had characteristic absorption spectra. Furthermore, the wavelengths of the absorption lines corresponded to those of emission lines. The basic principles of emission and absorption methods of analysis were therefore discovered virtually simultaneously. Kirchhoff also pointed out that the Fraunhofer lines in the solar spectrum were atomic absorption lines due to the presence of certain elements in the solar envelope, and these elements could be identified by comparison with emission spectra. It is difficult to imagine a more spectacular and convincing demonstration of the power of atomic absorption methods.

We now come to one of the curious features of the history of spectrochemistry. For almost a hundred years after the work of Kirchhoff and Bunsen the atomic absorption method was almost completely ignored. Emission methods developed gradually during the period 1860–1930 and at a rapidly increasing pace during the period 1930–45, culminating in the development of directreading spectrometers capable of simultaneous determination of several elements.

\* Vorgetragen am «Symposium 25 Jahre Perkin-Elmer in der Schweiz». Basel, Hotel International, 6. 6. 1980

\*\* Alan Walsh, K.B.E., F.R.A.S., 11, Dendy Street, Brighton, Vic. 3186, Australien

During the Second World War I was one of the many people involved in the development of emission methods of analysis. I became particularly interested in the design of light sources, and it was at this time that I became increasingly aware of the phenomenon of atomic absorption. This was due to the harmful effects of absorption on the shape of emission lines. For example, with a D.C. arc the radiation from the centre of the arc passes through a sheath of relatively cool atomic vapour. This results in the profile of the line emitted by the arc being modified. In extreme cases the centre of the emission line is virtually eliminated. The effect is known as self-reversal, and every person with experience of emission spectra of arcs and sparks is aware of it, since it makes meaningful measurements of intensity very difficult. The origin of the effect is well-understood. It was not studied in detail because all of us were concerned with removing it. Thus my first experience of atomic absorption was that it was entirely deleterious and must be avoided at all costs! In 1946 I joined the Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) in Australia. I was attached to the Chemical Physics Section of the Division of Industrial Chemistry in Melbourne, and my task was to assist in the creation of a spectroscopy group. We had no narrow industrial objectives. Our purpose was to set up facilities embracing a wide range of spectroscopic techniques and to undertake "fundamental" rather than "applied" research. The major part of the spectroscopy program became centred on molecular spectroscopy and involved absorption measurements over a spectral range extending from the vacuum ultra-violet to the far infra-red. I also initiated some investigations related to the design of light sources for emission spectroscopy.

My own researches were primarily concerned with infrared spectroscopy, and in 1947 I installed a Model 12A infrared spectrometer from the Perkin-Elmer Corporation and thereby established my first relationship with that company. Model 12A, like all other commercial infrared spectrometers at that time, used a D.C. amplification system. To obtain good spectra with such systems was difficult since small changes in ambient temperature caused pronounced wandering of the base-line. The best spectra were obtained late at night or in the early hours of the morning. It was therefore a memorable occasion, which substantially im-

proved my quality of life, when our Model 12 A was converted to a Model 12C. This incorporated a fast thermocouple which permitted the use of a modulated light source and synchronous A.C. detection system, and completely removed the problem of drifting base lines. Recording infrared spectra was transformed from a chore to a pleasure. Furthermore it became possible for us to take infrared spectra of samples at low and at high temperatures. I was therefore impressed by, and grateful for the A.C. detection system which, incidentally, played a vital role in the double-pass monochromator I subsequently designed and which Perkin-Elmer later manufactured.

Early in 1952 the various experiences I have described began to interact and led me to wonder why, as in my experience, molecular spectra were usually obtained in absorption and atomic spectra in emission. I was astonished when I could find no good reason for neglecting atomic absorption spectra. On the contrary they appeared to offer many vital advantages over atomic emission spectra as far as spectrochemical analysis was concerned. In particular, simple calculations indicated that, whilst atomic vapours at relatively low temperatures were weak emitters of radiation, particularly in the ultraviolet, they could be strong absorbers. As far as experimental problems were concerned, my experience with A.C. detection systems had no doubt prevented the formation of any mental block associated with absorption measurements on luminous atomic vapours.

For my first experiment I made absorption measurements on a sodium flame using a sodium lamp, operated from the mains 50 c/s supply, as light source. The nebulizer, spray-chamber, burner assembly was one from a Perkin-Elmer flame photometer, and I used a small cathode-ray oscillograph as A.C. amplifier and output meter. The monochromator was a simple constant-deviation spectrometer. The whole apparatus was set up and tested one morning. It worked beautifully. However, when I made absorption measurements on flames in which solutions of copper and zinc were sprayed, the results were surprisingly and disappointingly poor. I had used a hydrogen lamp as light source, and I soon realized that my monochromator did not have sufficient resolution to measure accurately the profile of the absorption lines, because their half-widths were probably an order of magnitude less than the smallest spectral band-pass I could obtain. Furthermore, even if an appropriate scanning monochromator became available, the energy transmitted over the requisite band-pass would be too low to provide photoelectric signals having adequate signal/noise ratios. I began to think that this could be the reason why satisfactory atomic absorption methods had not been developed previously.

Fortunately, it proved possible to overcome this difficulty by a method which, in principle, was extremely

simple. I decided to abandon all attempts to produce a high-resolution dispersion system, and to obtain high effective resolution by replacing the continuum light source by atomic spectral lamps which emitted lines which were considerably narrower than the absorption lines to be measured. If the emission line is sufficiently narrow, the peak absorbance can be measured, and this can be correlated with atomic concentration. This concept of using a sharp-line source was the vital step in the development of atomic absorption spectrometers. It not only obviated the need for a high-resolution monochromator, it also gave atomic absorption methods one of their most attractive features. This is the ease and certainty with which one can isolate the required line, a characteristic which results from the fact that the line to be selected is usually one of the strongest emitted by the lamp, and it is only necessary to isolate this from other lines emitted by the lamp. This contrasts with emission methods, in which it is necessary to isolate the required line from all other lines emitted by the sample, many of which may be much more intense and at neighbouring wavelengths. The next step was to develop the atomic spectral lamps. Since these were required to emit extremely sharp lines, it was only necessary to consider lamps which operated at low pressure and relatively low temperature, thereby avoiding any appreciable line-broadening due to pressure or temperature effects. Hollow-cathode lamps and electrodeless lamps seemed to be the most promising. After some experiments with both types we decided, in February 1953, that hollow-cathode lamps would be the most widely applicable, and we embarked on their study and development. It was, therefore, at a very early stage that we had the great good fortune to select flames for atomization and hollow-cathode lamps as light sources. This combination has remained the most widely used of the various combinations which have been developed.

The reaction to the first papers on atomic absorption was far from enthusiastic. My colleague Mr. *J. P. Shelton* wrote to me in 1956 from London, where he had lectured on our work, and reported that my first paper had given the impression that the method was "a scientific curiosity rather than a practical analytical method". On the commercial side, Hilger and Watts in England had produced a commercial atomic absorption spectrometer, under license to CSIRO, but it did not incorporate an A.C. detection system and therefore could not fully exploit the technique. Other manufacturers in the U.S.A. subsequently perpetrated the same error. By 1958 there was no sign of any instrument manufacturer being willing to produce an instrument of the type we considered appropriate. It was at this stage that we decided to design an extremely simple atomic absorption spectrometer and arrange for its production in Australia. Initially three small companies were involved in the production of various items. Other

components, including monochromators and nebulizers for the flame atomizer, were imported. The various components were assembled by the customer, according to instructions prepared by CSIRO. During the period 1958–62 some thirty laboratories were equipped with such “do-it-yourself” kits. The analysts in Australia became most enthusiastic about the atomic absorption technique, and in 1962 Techtron Appliances Pty. Ltd., which subsequently became Varian-Techtron Pty. Ltd., decided to market complete atomic absorption spectrometers.

In the meantime the Perkin-Elmer Corporation had become interested in atomic absorption and had supplied some of their customers with spectrometers which had been modified to permit atomic absorption measurements. However when, in 1962, I described to various

members of the staff of the Perkin-Elmer Corporation in Norwalk the impressive results being obtained in Australian laboratories there was little enthusiasm. *Chester Nimitz*, President and subsequently Chairman of the Corporation, asked rather tersely: “If this goddam technique is as useful as you say it is, why isn’t it being used right here in the United States of America?” My reply, which my friends in Norwalk have never let me forget, was to the effect that he would have to face up to the fact that, in many ways, the United States was an underdeveloped country! The response of the Perkin-Elmer Corporation was to embark on the production of atomic absorption spectrometers, and thereby create one of the most important segments of their business.



Sir Alan Walsh

Alan Walsh was born in England and studied Physics under the late W.L. Bragg at Manchester University. After graduating in 1938 he carried out research in X-ray crystallography. On the outbreak of the Second World War he joined the British Non-Ferrous Metals Research Association in London where he worked on the development of spectrochemical methods of analysis. The source unit he developed during the war years, known as the B.N.F. general purpose unit, is still in commercial production in England.

In 1946 he joined the Chemical Physics Section of the Division of Industrial Chemistry, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) in Melbourne, Australia. For several years his primary interest was in the application of infrared spectroscopy to studies of the structure of small molecules. In the course of this work he developed the well-known double-pass monochromators, which permitted a conventional monochromator to provide double-monochromator performance. By using one optical system twice, it avoided the necessity of matching optical systems, whilst a simple synchronous demodulation technique provided virtually complete freedom from scattered light. The Walsh monochromator was widely adopted, following its commercial production by the Perkin-Elmer Corporation, U.S.A., under license to CSIRO.

Walsh also developed an echelette zone-plate for far-infrared spectroscopy, a new concave-grating mounting for vacuum ultraviolet spectrophotometers and microwave-powered light sources for Raman spectroscopy.

But Walsh’s main contribution is undoubtedly his initiation in 1952 of his now classic researches in atomic absorption spectroscopy. He has described his first thoughts on this subject as follows:

“My initial interest in atomic absorption spectroscopy was a result of two interacting experiences: one of the spectrochemical analysis of metals over the period 1939–46; the other of molecular spectroscopy over the period from 1946–52. The interaction occurred early in 1952, when I began to wonder why, as in my experience, molecular spectra were usually obtained in absorption and atomic spectra in emission. The result of this musing was quite astonishing: there appeared to be no good reasons for neglecting atomic absorption spectra; on the contrary, they appeared to offer many vital advantages over atomic emission spectra as far as spectrochemical analysis was concerned” (*Anal. Chem.* 46, 698 A, July 1974).

Apart from his researches, Walsh has taken an active part in the scientific life of Australia. He is a former President of the Australian Institute of Physics, and during his term of office he vigorously campaigned for Australian industry to take a more active interest in the Institute’s work. He is currently Chairman of the Victorian Group of the Australian Academy of Science, Australia’s most influential and prestigious scientific society.

Walsh has received many top scientific awards, not only from Australia but also from overseas. He is a Fellow of the Royal Society of London; a Foreign Member of the Royal Academy of Science, Stockholm; a Honorary Fellow of the Chemical Society, London; and Hasler Medallist of the U.S. Society of Applied Spectroscopy.

In 1977 he was made Knight of the British Empire by Queen Elisabeth II of England.

In his younger days Walsh was a keen all-round sportsman, but now concentrates on golf. He says that after a week-end’s golf it is a relief to get back to his research “where the problems are more amenable to rational analysis”.

## La Chromatographie Capillaire hier et aujourd'hui\*

M. J. E. Golay\*\*

Lutry VD

Je remercie le Dr. *Ponetz* pour ses gentilles paroles et, même si je ne peux pas prétendre être le membre le plus éminent de la famille Perkin-Elmer, je crois pouvoir vous assurer que j'en suis le plus âgé.

Alors, fort du respect dû à mes années, je me permettrai d'un peu divaguer ici et là, avant de vous ennuyer avec des sujets techniques.

Nous sommes ici pour célébrer l'anniversaire d'argent de l'activité Perkin-Elmer en Suisse et, par coïncidence, c'est presque aussi l'anniversaire d'argent de mon association avec Perkin-Elmer, car c'est en 1953 que cette association débuta. Je travaillais alors avec *van Zandt Williams*, que nous regrettons tous, avec *Carl Miller*, avec *Larkin Scott*, et, last but not least, avec *John Atwood*, avec qui je continue à collaborer. Je garde aussi un bon souvenir de *Dick Perkin*, à qui il plaisait de descendre parfois de son hauteur olympique pour causer avec ceux qui, comme moi, étaient au bas de l'échelle – j'y suis toujours – et je me rappelle l'avoir imploré, s'il voulait établir une opération technique sur le continent, de la baser en Suisse. Il me répondit gentiment que Perkin-Elmer avait en effet beaucoup d'amis en Suisse, mais que le dé avait été lancé, et que l'activité continentale de Perkin-Elmer serait basée à une jetée de pierre de la Suisse à Uberlingen, où j'aime d'ailleurs bien faire une visite de temps à autre.

Mais, laissons le sujet toujours plaisant des souvenirs, et parlons un peu des colonnes capillaires, puisque mes péchés m'ont valu d'être assigné à ce sujet.

Mon histoire des colonnes capillaires vides remonte assez loin. En effet, dans les années 41 et 42, je travaillais au laboratoire du Signal Corps à Fort Monmouth, New Jersey, et m'efforçais de mettre au point un système de détection des infrarouges à installer sur un avion de chasse. Comme il s'agissait d'un système pneumatique, j'employais de long tubes de cuivre minuscules qui me donnaient beaucoup d'ennuis. Je dus attribuer un de ces ennuis à la présence d'une couche mince d'huile ou de quelqu'autre liquide sur la paroi intérieure de ces tubes, donc une couche pour laquelle la vapeur d'eau de l'air aurait quelque affinité. Et, de fil en aiguille, j'en arriva à la déduction que si une telle couche rétentrice avait des affinités différentes pour les différentes composantes d'un mélange gazeux, alors, passant un tel mélange dans un tel tube devrait causer une séparation de ces différentes composantes.

Je n'allai pas plus loin avec cette idée. J'étais un physicien intéressé à l'infrarouge, et non un chimiste intéressé à la séparation des molécules. Je fis le raisonnement que si l'idée avait quelque mérite, elle aurait déjà été appliquée il y a longtemps, et, pour le moment je laissa tomber la chose. C'était peut-être dommage. Il est possible que l'idée eut été utile pour la séparation initiale de l'hexafluorure d'uranium 235.

Mais, quelques quinze ans plus tard, quand mes amis de chez Perkin-Elmer me demandèrent de faire bon sens des colonnes chromatographiques gazeuses remplies, j'étais prêt. Je partis tout bonnement de l'idée simpliste qu'une telle colonne pouvait être considérée comme un assemblage d'une foule de petits tubes vides, tous semblables, tous de la même longueur, et tous avec, sur leurs parois, des couches rétentrices identiques très minces pour lesquelles les différentes composantes de la substance à analyser auraient des affinités différentes.

Les résultats de ces calculs préalables furent surprenants, car ils indiquèrent qu'une colonne consistant en un seul tube vide avec une couche rétentrice idéale serait dix-mille fois plus efficace qu'une colonne remplie, c'est-à-dire qu'un tel tube pourrait donner la même analyse qu'une colonne remplie, et dans le même temps, avec le dix-millième de la pression – ou, ce qui est équivalent, avec la même pression, un tel tube pourrait donner la même analyse dans le dix-millième du temps.

Alors je fis des essais préliminaires avec un tube de verre de 1 m de long et de 9/10 de mm de diamètre, recouvert d'une couche de squalène à son intérieur, et déjà cet arrangement primitif donna des séparations.

Puis nous passâmes à des tubes plus longs et plus minces, et nous obtinmes des résultats bien supérieurs à ceux que nous donnaient les colonnes remplies, mais encore très inférieurs aux résultats théoriques calculés. Et pourtant, lorsque nous employons des tubes vides avec des parois nues, nous n'obtenions naturellement aucune séparation, mais le nombre de plateaux théoriques s'avérait être conforme à la théorie. La clé de ces résultats en apparence contradictoires se trouva bien être logée dans les couches rétentrices des colonnes donnant des séparations. En effet, dans des couches uniformes, même très minces, de l'ordre de quelques microns, le temps de diffusion des grosses molécules que nous nous efforcions de séparer était considérable par rapport au temps de diffusion à l'état gazeux. La solution fut très vite apparante: au lieu d'avoir des couches rétentrices uniformes, dispersons la substance rétentrice dans une couche poreuse qu'elle imprégnerait seulement légèrement, de manière à permettre aux

\* Vorgetragen am «Symposium 25 Jahre Perkin-Elmer in der Schweiz». Basel, Hotel International, 6. 6. 1980

\*\* Prof. Dr. M. J. E. Golay, CH-1095 Lutry/VD

grosses molécules de diffuser à l'état gazeux dans le labyrinthe de la couche poreuse, jusqu'à ce qu'elles trouvent la petite flaque extrêmement mince de la substance rétentrices, où elles se diffuseraient suffisamment rapidement.

C'est bien ce qui fût fait, et aujourd'hui les colonnes creuses aux parois recouvertes d'une couche poreuse ne se trouvent éloignées des colonnes calculées idéales que par un facteur de moins de 2.

La théorie des colonnes ouvertes avec couches rétentrices fut présentée au congrès de chromatographie de 1958 à Amsterdam, à l'occasion duquel les résultats préliminaires obtenus avec les colonnes avec couches poreuses furent aussi présentés.

Et c'est aussi alors que quelque chose d'un peu amusant arriva.

J'eus l'idée que les colonnes rondes n'étaient pas nécessairement les seules que l'on pouvait concevoir. Pourquoi ne pas avoir aussi des colonnes avec sections allongées? Pourquoi ne pas aller outre et avoir des colonnes délimitées par deux plans parallèles, ou bien avec une section rectangulaire tellement allongée qu'on pouvait négliger l'effet des deux bouts fermés, ou bien une section fermée sur elle-même, en forme d'anneau, de sorte que l'effet des terminaisons disparaissait.

Donc, afin de dorer le pâté, je fis le calcul de ce cas qui fût aussi publié dans le compte rendu de chromatographie, 1958. Ces calculs indiquaient un petit avantage sur les colonnes rondes.

Un peu plus tard, pour acquis de conscience, je calculai l'effet des terminaisons dans une colonne ayant une section rectangulaire très allongée, et je trouvai que l'effet de ces terminaisons était de multiplier la hauteur d'un plateau équivalent par un facteur de l'ordre de 6 – un calcul certainement erroné, comme je vais vous le montrer dans quelques instants, mais qui suffit à détruire toutes mes illusions quant à des colonnes à section non-circulaire.

Et la chose en reste là, dormante pendant plus d'une décennie. Ce ne fut que seize ou dix-sept ans plus tard, à l'occasion d'un symposium à Hinlangen que le Dr *Kaiser* me demanda aimablement d'ouvrir, que l'idée fut avancée qu'on n'avait pas exploité toutes les formes de colonnes possibles; par exemple, on n'avait pas exploité la possibilité de colonnes à section rectangulaire que j'avais proposées à Amsterdam en 1958. Je sautai devant l'audience en un seul bond, et lui demanda de bien vouloir oublier les colonnes rectangulaires, qui ont une hauteur de plateau six ou sept fois plus grande que pour les colonnes rondes de même épaisseur – ce qui d'ailleurs était, je le répète, faux.

Et la chose en resta là pendant encore quelques années. Ce ne fut que l'année passée que mes amis de Norwalk me dirent: On continue à faire du bruit au sujet de colonnes capillaires avec section rectangulaire – que nous faut-il penser? Il fallut donc que je revienne sur la théorie de la diffusion du gas dans un tube à section

rectangulaire, que je croyais avoir faite quelques vingt ans plus tôt. Mais je ne réussis pas à la reconstruire. La recherche dans mes archives aurait été trop laborieuse. Alors je fis le compromis d'essayer d'établir cette théorie pour une colonne vide à section elliptique, ce qui se trouva être tout simple. Et d'ailleurs les colonnes rectangulaires tendent à être un peu elliptiques avec leurs coins arrondis. Et le résultat fut que si la section d'une colonne était une ellipse assez allongée, la hauteur d'un plateau théorique était la même que pour une colonne ronde d'un diamètre égal à 65 % du grand diamètre de l'ellipse. Avec une ellipse ayant un rapport de 100 à 1 de ses deux diamètres, la hauteur du plateau était 65 fois plus grande que pour un tube ayant la petite dimension de l'ellipse comme diamètre – et non quelques six fois comme je le croyais jusqu'alors. Etant persuadé que le résultat serait semblable pour les sections rectangulaires, je pensai pouvoir dire que de telles sections combinaient le double désavantage d'une grande hauteur de plateau déterminée par la grande dimension de l'ellipse, avec la grande résistance pneumatique déterminée par la petite dimension. Et ma conclusion est donc qu'il nous faut nous en tenir aux colonnes rondes qui sont optimales autant quant à leur performance que quant à la simplicité de leur fabrication.

Pour ceux de vous qui s'intéressent à la théorie de la diffusion gazeuse – ou liquide – dans une colonne vide, j'aimerais vite dire juste deux mots sur la méthode que j'ai employée, et qui diffère sensiblement de la méthode de *Geoffrey Taylor*. Je pars du principe que si une convolution mathématique est répétée un assez grand nombre de fois, on arrive toujours éventuellement à une distribution ayant la forme en cloche de Gauss. Alors j'écris tout simplement que les différents filaments du tube auront une distribution de la forme:

$$\frac{e^{-\frac{[x - vt - e(y, z)]^2}{4 D_1 t}}}{\sqrt{4 \pi D_1 t}}$$

Je mets cette expression dans l'équation de diffusion:

$$D \Delta^2 c = \frac{dc}{dt}$$

et j'obtiens deux expressions pour la quantité cruciale  $e(y, z)$ , qui représente le décalage, les unes par rapport aux autres, des distributions de la substance injectée. Une de ces deux expressions me donne  $e(y, z)$  en fonction des vitesses du fluide dans le tube, et l'autre expression me donne  $D_1$  en fonction de  $e(y, z)$ . Et c'est tout. Je pourrais ajouter que c'est la méthode que j'ai employée pour déterminer l'effet mélangeant des forces centrifuges dans une colonne fortement enroulée sur elle-même, et au sujet de laquelle j'ai dit quelques mots à Lausanne l'année passée, l'idée principale étant aussi, comme pour les colonnes rectangulaire, oubliez-les.

Vous me direz peut-être que je n'ai pas obtenu de so-

lution théorique pour les colonnes rectangulaires, mais seulement pour celles à forme elliptique, et vous auriez tout-à-fait raison. Mon excuse est l'énormité du labeur de calculations à faire. Pour déterminer seulement la vitesse du fluide dans une colonne rectangulaire, il faut déjà faire une double sommation de termes dans deux dimensions, ce que j'ai fait. Mais pour étendre la théorie au phénomène de diffusion, il faut de nouveau

une double sommation, mais dans laquelle chacun des termes à sommer provient déjà lui-même d'une double sommation. Peut-être que le calcul sera fait un jour par quelqu'un armé d'un ordinateur puissant – je dois avouer m'être rendu, mais je crois aussi pouvoir vous assurer que les résultats seront essentiellement du même ordre de grandeur que pour les tubes elliptiques. Donc, encore une fois, restons-en aux colonnes rondes.



Marcel J. E. Golay

Né à Neuchâtel en 1902, le professeur Golay est ingénieur-électricien diplômé de l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich et docteur en physique de l'Université de Chicago (USA). Sa carrière professionnelle s'est essentiellement déroulée aux Etats-Unis. Il travaille tout d'abord aux Bell Telephone Laboratories de 1924 à 1928; puis, après des études complémentaires à l'Université de Chicago, entre aux U.S. Signal Corps Laboratories en 1931. Il est ensuite ingénieur-conseil auprès des firmes Philco Corporation et Perkin-Elmer Corporation de 1955 à 1961. Cette année-là, il est invité à inaugurer la Chaire de la science des analogies à l'Université technologique de Eindhoven (Hollande). De-

puis 1963, il est «senior research scientist» chez Perkin-Elmer Corporation.

La liste de ses inventions et contributions les plus marquantes étonne par la variété des sujets abordés. Il est l'artisan de développements originaux en acoustique et tout particulièrement en hydro-acoustique. Spécialiste renommé dans le domaine de la spectrométrie dans l'infrarouge, il est aussi l'inventeur d'un détecteur de rayonnement infrarouge à très haute sensibilité qui porte son nom et est universellement exploité. Il est également l'inventeur d'un système ingénieux utilisé dans l'étude des résonances magnétiques nucléaires pour la production d'un champ magnétique homogène. Ses travaux sur la chromatographie en phase gazeuse ont fait progresser d'une manière spectaculaire cette technique d'analyse chimique. La théorie de l'information et des groupes lui doit la découverte des seuls codes numériques parfaits pour la correction d'erreurs multiples, ainsi que des séquences dites complémentaires. Ses activités récentes l'ont amené à développer des méthodes mathématiques originales applicables à des problèmes de traitement d'images et de reconnaissance de formes. Fasciné par l'origine de l'Univers et l'évolution de la vie, il a également publié plusieurs contributions sur ce sujet.

En lui décernant un doctorat honoris causa, l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne entend lui témoigner son admiration pour l'excellence et l'éclectisme de son œuvre scientifique jalonnée de créations originales.

Tout en conservant une activité d'ingénieur-conseil aux USA, le professeur Golay réside actuellement principalement en Suisse, à Lutry.

## Trends in der instrumentellen Analytik in den achtziger Jahren \*

J. T. Clerc \*\*

Pharmazeutisches Institut der Universität Bern

Einen Vortrag über Trends und zukünftige Entwicklungen zu halten ist insofern eine dankbare Aufgabe, als man seiner Phantasie weitgehend freien Lauf lassen kann. Solche Vorträge basieren daher immer auf dem persönlichen Standpunkt des Vortragenden und sind wenig objektiv. Dementsprechend ist der Tenor solcher Vorträge in der Regel zwar nicht unbedingt pessimistisch, aber doch eher negativ gefärbt. Der Vortragende vergleicht Erreichtes mit Erwünschtem, und

es liegt in der Natur des forschenden Menschen, dass ihm dabei die Diskrepanzen besonders auffallen. *Wilhelm Busch* hat dies in der *Knopp*-Trilogie etwa so formuliert:

Sokrates, der alte Greis,  
Sagte oft in tiefen Sorgen:  
«Ach, wieviel ist doch verborgen,  
Was man immer noch nicht weiss.  
Eins jedoch weiss man hienieden,  
Nämlich, wenn man unzufrieden.»

Dementsprechend werden im folgenden die negativen Aspekte ein ihnen eigentlich nicht zustehendes Gewicht erhalten.

\* Vorgetragen am «Symposium 25 Jahre Perkin-Elmer in der Schweiz». Basel, Hotel International, 6.6.1980

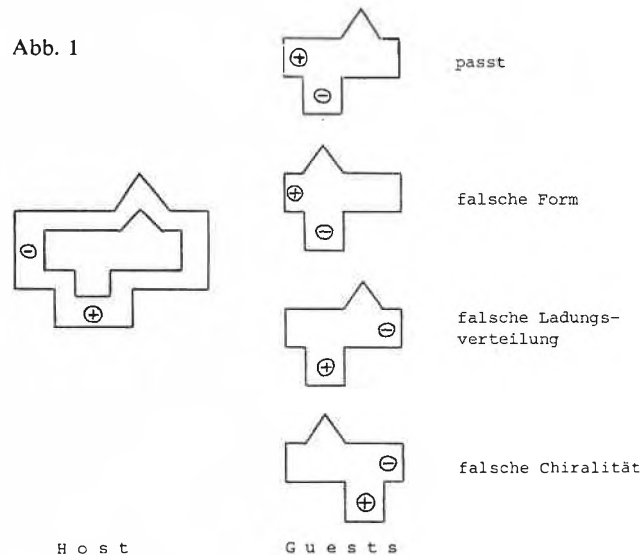
\*\* Prof. J. T. Clerc, Pharmazeutisches Institut der Universität Bern, Sahlistrasse 10, CH-3012 Bern

Prophezeiungen sind im Bereich der Wissenschaft und Technik immer mit einer besonders hohen Unsicherheit behaftet. Sie basieren notwendigerweise auf dem momentanen Stand der Erkenntnis und des Wissens und sind daher, mittel- bis langfristig gesehen, notwendigerweise falsch. Hätte man beispielsweise vor etwa 100 Jahren einen Ökologen über die Zukunftsproblematik des städtischen Individualverkehrs befragt, so hätte er wahrscheinlich etwa folgendes geantwortet: «Der Verkehr mit Pferddekutschen wird in städtischen Verhältnissen spätestens Mitte des nächsten Jahrhunderts völlig zum Erliegen kommen, weil dazumal alle Strassen meterhoch mit Pferdemit bedeckt sind.» Bei dieser Prognose wurde offensichtlich die Innovation nicht berücksichtigt, die Entwicklung des Autos hat die Problematik völlig verändert. Prognosen heutiger Ökologen dürften ähnlich unsicher sein. Dies gilt insbesondere für den Bereich der Chemie, deren Innovationspotential besonders hoch ist. *V. Prelog* hat in diesem Zusammenhang einmal folgendes geschrieben [1]: “Chemistry takes a unique position among the natural sciences, for it deals not only with materials from natural sources, but creates the major part of its objects by synthesis. In this respect the potential of its creativity is terrifying.”

Eine Sicht in die Zukunft muss notwendigerweise von der Gegenwart ausgehen, die ihrerseits auf der Vergangenheit basiert. Wenn wir wissen wollen, wohin wir gehen, müssen wir wissen, wo wir stehen und woher wir kommen. Dementsprechend beginnt diese Übersicht in der Vergangenheit. Ein vielzitiertes Schlagwort der frühen siebziger Jahre war: “Chemistry is moving out of Analytical Chemistry.” Dies umschreibt die damalige Tendenz sicher richtig. Wir haben alle den Siegeszug der Instrumentalanalyse selbst miterlebt. Die Basis der heutigen Analytik ist stark physikochemisch, wenn nicht sogar physikalisch ausgerichtet. Die klassische analytische Chemie arbeitete vorwiegend mit spezifischen Trennungen, denen sich eine unspezifische Detektion anschloss. Ein Musterbeispiel für diese Arbeitsweise bildet der klassische  $H_2S$ -Trennungsgang für Kationen mit anschliessender unspezifischer Bestimmung der abgetrennten Komponenten durch Wägung. Damals war das analytische Labor ein mit überreichenden Dämpfen erfüllter Raum, in dem eine grosse Anzahl Leute mit einem wenig vielfältigen Arsenal von Glaswaren arbeiteten. Die wissenschaftliche Gesellschaft, die ich gegenwärtig zu präsidieren die Ehre habe, nannte sich damals «Gesellschaft Schweizer Mikroanalytiker», war also personenbezogen. Heute ist die Arbeitstechnik der analytischen Chemie immer noch prinzipiell gleich, doch sind die rein chemischen Methoden zu einem beträchtlichen Teil durch physikochemische und physikalische Methoden verdrängt worden. Das analytische Labor ist heute ein sauberer, klimatisierter Raum, in dem verhältnismässig wenig Leute die Arbeit einer grossen Zahl komplexer und hochspe-

zialisierter Apparate und Instrumente überwachen. Die vorerwähnte wissenschaftliche Gesellschaft hat dieser Entwicklung Rechnung getragen, indem sie sich den neuen Namen «Schweizerische Gesellschaft für Instrumentalanalyse und Mikrochemie» gab. Nun steht also die Methodik im Vordergrund. Die analytische Chemie der Zukunft wird Trennungen nach Möglichkeit vermeiden und die interessierenden Komponenten wenn immer möglich in ihrer Originalmatrix mit hochspezifischen Detektoren bestimmen. Wie dazumal ein analytisches Labor aussehen wird und welchen Namen die entsprechende wissenschaftliche Gesellschaft tragen wird ist schwer vorauszusagen. Ich hoffe aber zuversichtlich, dass dann die Chemie im Mittelpunkt stehen wird, und dass das Schlagwort der achtziger Jahre lauten wird: “Chemistry is moving back into Analytical Chemistry.” Diese Hoffnung basiert auf den folgenden Überlegungen.

Die Arbeitsweise der spezifischen Detektion der interessierenden Komponenten in einer komplexen Matrix, ohne vorherige Auftrennung, muss notwendigerweise auf einer hochspezifischen Wechselwirkung zwischen Sensor und Probe basieren. Wie dies gemacht werden kann, zeigt uns die Natur: Enzyme erkennen ihr Substrat auch in komplizierten Mischungen und lassen von all den vielen möglichen chemischen Transformationen nur gerade eine einzige ablaufen.



Der Mechanismus dieser Selektivität beruht auf hochspezifischen Molekül-Molekül-Wechselwirkungen, die zur Bildung eines Komplexes führen. Enzym und Substrat passen stereochemisch genau zusammen. Diese Art der Interaktion zweier chemischer Spezies bezeichnet *Cram* [2] treffend als “Host-Guest-Chemistry.” Host und Guest müssen in Form, Art und Anordnung der Bindungsstellen und in ihrer Chiralität genau zusammenpassen, wie dies in zwei Dimensionen in Abb. 1 schematisch dargestellt ist. Für die Entwicklung solcher genau aufeinander abgestimmter Paare hat die Natur den Weg der Evolution beschritten und dazu

einige  $10^6$  bis  $10^7$  Jahre aufgewendet. Der Analytiker kann in der Regel nicht so lange auf die Lösung seiner Probleme warten, er muss sich anderer Wege bedienen. Er wird versuchen, die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen "Guest" und (hypothetischem) "Host" vorzuberechnen und aufgrund der Resultate den optimalen "Host" zu konstruieren, den er dann synthetisiert (oder synthetisieren lässt) und in einen geeignet aufgebauten Sensor inkorporiert. Diese eminent chemische Aufgabenstellung wird zweifellos dazu führen, dass die analytische Chemie wieder vermehrt eine echt chemische Disziplin wird.

Die Berechnung zwischenmolekularer Wechselwirkungen mit ausreichender Genauigkeit ist heute ohne weiteres möglich, wenn auch noch recht aufwendig. In USA ist bereits eine Firma gegründet worden, die solche Berechnungen auf kommerzieller Basis durchführt [3]. Im Bereich der Analytik wird die hier dargestellte Arbeitsweise im Bereich der Entwicklung von Ionencarriern für den Aufbau von ionenselektiven Elektroden erfolgreich eingesetzt [4].

Die fast schon routinemässige Berechnung komplexer zwischenmolekularer Wechselwirkungen wäre nicht möglich ohne die fulminante Entwicklung im Bereich der Mikroelektronik und der Computer-Technologie, die ihren Einfluss auch in anderen Sektoren der analytischen Chemie geltend macht. Ein erster Innovations-Schub auf dem Gebiet der Elektronik, der vor etwa 25 Jahren einsetzte, hat seinerzeit die Analytische Chemie entscheidend beeinflusst. Dabei ging es um die Einführung des Operationsverstärkers, der die fast unbegrenzte Verarbeitung elektrischer Analogsignale möglich macht. Heute stehen wir mitten in einer neuen Umbruchphase. Mikroprozessoren werden in analy-

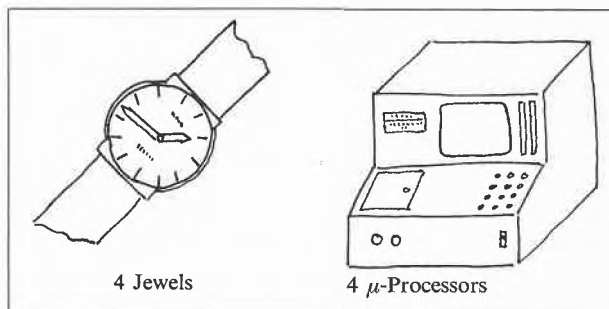


Abb. 2

tische Instrumente eingebaut, wo sie die fast unbegrenzte Verarbeitung von Information möglich machen. Diese Entwicklung wurde durch den beispiellosen Sturz des Preis/Leistungs-Verhältnisses im Bereich der Mikroelektronik eingeleitet. Bei einer analogen Entwicklung im Autosektor würde ein VW heute noch etwa 5 Fr. kosten! Allerdings wäre er dann nur noch einige cm gross und seine Reisegeschwindigkeit wäre bereits im relativistischen Bereich. Die Hochschulen haben zum Teil bereits auf diese Entwicklung reagiert, beispielsweise indem sie neue Lehrstühle für Informatik schufen. Man fragt sich allerdings, ob das der richtige Weg ist. Bei der Bedeutung, die der Computer in der nahen Zukunft auch im täglichen Leben erlangen wird, sollte eine entsprechende Ausbildung eigentlich bereits auf einer früheren Stufe erfolgen. Wenn man die Entwicklung auf dem Gebiet der analytischen Chemie betrachtet, so kann man feststellen, dass Mikroprozessoren heute bereits Standardbausteine für Instrumente sind. Man hat sogar gelegentlich den Eindruck, dass die Anzahl Mikroprozessoren pro Gerät zu einem Qualitätsmerkmal (oder besser



J. T. Clerc

J. T. Clerc (geb. am 25. 7. 1934) diplomierte 1958 als Ingenieur-Chemiker an der ETH-Zürich. Die weiteren Stationen der beruflichen Laufbahn stellen sich wie folgt dar:

- 1964 Dr. sc. techn. (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich). Die Promotionsarbeit unter der Leitung von Prof. W. Simon führte schliesslich zum Perkin-Elmer Model 240 Elemental Analyzer.
- 1970 Preis des Schweiz. Chemikerverbandes
- 1975 Habilitation für das Fachgebiet Analytische Chemie an der Abt. für Chemie der ETH Zürich.
- 1976 Werner-Preis mit Medaille der Schweiz. Chemischen Gesellschaft.
- 1978 Ordinarius für Analytische Chemie am Pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Ferner dient J. Clerc gegenwärtig als Präsident der Schweiz. Gesellschaft für Instrumental-Analyse und Mikrochemie und amtet als Herausgeber der Zeitschrift *Analytica Chimica Acta/Computer Techniques and Optimization*.

Die besonderen Interessengebiete werden wie folgt umschrieben: Instrumentelle Analytik, insbesondere Aspekte der Automatisierung und der Computer-unterstützten Auswertung und Interpretation von Messdaten.

Verkaufsargument) wird, ähnlich wie es früher die Anzahl Rubine in einem Uhrwerk war (vgl. Abb. 2). Die moderne Rechner-Technologie wird hingegen kaum eingesetzt im Bereich der Probenahme und Probenvorbereitung. Hier liegt noch ein grosses Entwicklungsfeld offen. Gegenwärtig am aktivsten ist die Forschung im Bereich der automatischen Interpretation analytischer Daten, da dort die Bewältigung der Informationslawine zwingend nach neuen Methoden verlangt. Die automatische Verarbeitung von Information (im Gegensatz zur Verarbeitung von Signalen) birgt aber, nicht nur im Bereich der analytischen Chemie, gewisse Gefahren und Probleme in sich. Sie ist nur dann unbedenklich, wenn der Analytiker über ein solides Grundwissen und vor allem über ein gesundes Mass an Selbstkritik verfügt. Was nützt der vollautomatische Nachweis von Mikrospuren im Picogramm-bereich, wenn der Analytiker nicht genug über Probenahme, Probenvorbereitung, Kontamination und Querempfindlichkeit weiss? Man kann sich manchmal des Eindrucks nicht erwehren, dass ein guter Teil aller Umweltskandale durch die hohe Leistungsfähigkeit der heutigen analytischen Methoden und durch blinde Datengläubigkeit provoziert werden. In vielen Fällen wird nicht realisiert, dass sich völlig ungeeignete Algorithmen und Programme hinter dem arithmetischen Unfehlbarkeitsanspruch des Computers verstecken können. Dementsprechend muss es eine der vornehm-

sten Aufgaben des modernen Analytikers sein, das Kritikvermögen seiner Auftraggeber zu verbessern. Die Fortschritte bei der automatischen Informationsverarbeitung folgen ähnlichen Wegen, wie sie vor etwa zwanzig Jahren bei der Laborautomation beschränkt wurden. Die ersten Ansätze brachten zum Teil spektakuläre Erfolge, die aber im wesentlichen darauf gründen, dass eine Maschine viel zuverlässiger ist als ein Mensch. Heute scheint die Entwicklung eher zu stagnieren. Dies ist nicht anders zu erwarten, da die Mehrzahl der Verfahren auf der direkten Übertragung menschlicher Denkweisen auf den für diese Einsatzart wenig geeigneten Computer beruhen. Ähnliches war seinerzeit bei der Laborautomation zu beobachten. Erst als man grundsätzlich neue, maschinengerechte Verfahren einzusetzen begann, wurde ein Durchbruch erreicht. In gleicher Weise wird sich die automatische Informationsverarbeitung erst dann wirklich durchsetzen, wenn sie sich von den herkömmlichen Denkschemata löst und grundsätzlich neue, computergerechte Methoden einsetzt.

#### Literaturverzeichnis

- 1 V. Prelog: *Science* 193 (1976) 17.
- 2 D. J. Cram und J. M. Cram: *Accounts of Chemical Research* 11 (1978) 8.
- 3 Anonym: *Chemical and Eng. News*, June 18 (1979) 29.
- 4 E. Pretsch: Synthetische Ionophore für ionenselektive Flüssigmembranelektroden. Habilitationsschrift ETH Zürich, 1979.

### Gute Berufsaussichten für Chemiker in der Bundesrepublik Deutschland

Bedarf wird sich bis 1988 verdreifachen – Chemische Industrie legt neue Statistik vor.

Mit neuen aktuellen Zahlen, zum Beispiel über Anzahl, Tätigkeitsbereiche, Ausbildung und Altersstruktur der in der chemischen Industrie beschäftigten Diplom-Chemiker sowie über deren zukünftigen Bedarf, ergänzt um entsprechende Angaben der dort ebenfalls beschäftigten Naturwissenschaftler und Ingenieure, belegt der Fonds der Chemischen Industrie einen steigenden Bedarf an Chemikern.

Während zwischen 1965 und 1974 mehr als zwei Drittel aller Hochschulabsolventen der Chemie von der chemischen Industrie übernommen wurden, ging dieser Anteil wegen der ständig steigenden Absolventenzahl in den letzten Jahren zurück. Die vergleichsweise geringe Arbeitslosigkeit bei Chemikern ist seit Jahren gleichbleibend, zumal die chemische Industrie mit vielfältigen Förderprogrammen konstruktiv und richtungsweisend an der Gestaltung praxishoher Ausbildung und an der Fortbildung unter arbeitsmarktpolitischen Gesichtspunkten mitgewirkt hat, zum Beispiel durch Zusatzausbildung in Technischer Chemie und Toxikologie.

Schon ab etwa 1983 werden im Bereich der chemischen Industrie aufgrund eines steigenden Ersatzbedarfes die Einstellungschancen stark wachsen. Ab 1988 wird der jährliche Ersatzbedarf der chemischen Industrie bei etwa 600 Chemikern liegen, dies ist nahezu das Dreifache des heutigen Bedarfes. Darüber hinaus hat die chemische Industrie eine jährliche Zuwachsrate von etwa einem

Prozent. Bei positiver wirtschaftlicher Entwicklung und gleichem Einstellungsverhalten werden sicher auch die übrige Wirtschaft und der öffentliche Dienst mehr Chemiker benötigen, so dass weiter zunehmend gute Berufsaussichten bestehen.

Den in der Erhebung des Fonds enthaltenen und kommentierten Zahlen liegt eine Befragung von 19 Chemieunternehmen zugrunde, in denen zusammen zwei Drittel der Chemiker dieses Wirtschaftszweiges beschäftigt sind.

Den Beschäftigungszahlen in den verschiedenen Tätigkeitsbereichen (Forschung, Produktion etc.) sind entsprechende Angaben über die spezielle Fachrichtung der Ausbildung wie auch des Einsatzes, etwa als Organiker, Biochemiker, technischer Chemiker, zur Seite gestellt. Unverändert werden 80% der neu eingestellten Chemiker zunächst in Forschung und Anwendungstechnik eingesetzt. Erst nach einigen Jahren erfolgt dann ein Wechsel in andere Tätigkeitsbereiche, besonders in die Produktion.

Neben den Chemikern sind noch weitere 4700 Naturwissenschaftler anderer Fachdisziplinen sowie etwa 5000 Diplom-Ingenieure in der chemischen Industrie tätig. Die Akademikerquote insgesamt stieg in der Chemie zwischen 1964 und 1979 von 3,1 auf 4%. In der chemischen Industrie sind darüber hinaus noch etwa 13000 graduierte Ingenieure beschäftigt.

Die 44seitige Broschüre «Statistische Übersichten 1979 – Bestand und Bedarf an Chemikern in der chemischen Industrie der Bundesrepublik Deutschland» mit zahlreichen Tabellen und Abbildungen wird Interessenten kostenlos vom Fonds der Chemischen Industrie (Karlstrasse 21, 6000 Frankfurt/Main, Telefon 0611/255 6482) zur Verfügung gestellt.

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

Oez Hami, dipl. Ing. chem., Institut de Chimie Physique I, EPFL-Ecublens, 1015 Lausanne

Unternährer Peter, Stud. chem. HTL, Landenbergstrasse 16a, 8037 Zürich

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

## Chronik

### Professor Hermann Schaltegger 70jährig

Am 21. Oktober kann Prof. Dr. *Hermann Schaltegger*, weiland Ordinarius für organische Chemie an der Universität Bern, seinen 70. Geburtstag feiern. CHIMIA hat anlässlich seines Rücktrittes vom Amte vor 2 Jahren eine eingehende Würdigung des nun 70jährigen gebracht (CHIMIA 32 [1978], 412). Die ehemaligen Kollegen und die Redaktion der CHIMIA wünschen Hermann Schaltegger, der inzwischen nach Zürich umgesiedelt ist und dort seine Gedanken zu einer kybernetischen Chemie weiterverfolgt, für die kommenden Jahre viel Gutes. *H.N.*

### Ingenieurschule beider Basel, Muttentz

In seiner Sitzung vom 15. 8. 80 hat sich die Aufsichtsbehörde der Ingenieurschule beider Basel (Technikumsrat) neu konstituiert. Nachfolger des bisherigen Präsidenten *A.F. Métraux* wurde Dr. *A. Buss*, Vizepräsident des Verwaltungsrates der Buss AG, Pratteln. Zum Vizepräsidenten wurde Dr. *E. Gallacchi*, CIBA-GEIGY, gewählt. An Stelle von Dr. *E. Schwob*, CIBA-GEIGY, ist Dr. *H. Scheller*, CIBA-GEIGY, neues Mitglied.

### Participants in IUPAC Activities

past and present, are invited to commemorate their work in IUPAC Commissions, Divisions, Committees or Working Parties by purchasing official IUPAC neckties. A limited edition of neckties, dark blue in colour with IUPAC logo in gold and white, are available exclusively to members and past members of IUPAC bodies and those actively involved in IUPAC activities. The ties may be ordered from the IUPAC Secretariat (2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF U.K.) at a cost of £4.25 or US\$12 each.

### Der leitende Ausschuss des Weltverbandes der Chemiker (IUPAC) tagte an der ETH Zürich

An der ETH Zürich tagte anfangs September 1980 das Bureau (leitender Ausschuss) der *Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie* IUPAC (International Union for Pure and

Applied Chemistry) unter dem Vorsitz ihres Präsidenten, ETH-Professor Dr. *Heinrich Zollinger*.

Die IUPAC ist mit ihren sieben Divisionen (Anorganische, Organische, Physikalische Chemie; Makromolekulare, Analytische, Angewandte sowie Klinische Chemie) der grösste internationale wissenschaftliche Verband. Sie zählt als Dachverband der nationalen Chemikerverbände und -gesellschaften rund 300000 Mitglieder. Die IUPAC ist von den Regierungen der Staaten ihrer Mitglieder unabhängig, arbeitet aber eng mit öffentlichen Ämtern, Verwaltungen und internationalen Organisationen zusammen, um Probleme von internationaler Wichtigkeit in reiner und angewandter Chemie zu studieren und zu lösen. Die 24 Mitglieder des Bureaus – in der IUPAC sind 43 Länder vertreten – trafen sich in Zürich, um über die erste Hälfte der zweijährigen Amtszeit 1979/81 Bericht zu erstatten und für die zweite Hälfte Richtlinien festzulegen. Die Schwerpunkte wurden dabei, in der Reihenfolge ihrer Prioritäten, wie folgt festgesetzt:

- *Erhöhung der Effizienz* (Qualität) der IUPAC-Kommissionen bei reduziertem Budget;
  - *gezielte Koordination* zwischen *Wissenschaft* und *Industrie*. Die IUPAC arbeitet intensiv mit der chemischen Industrie zusammen und hat dafür ein Komitee für Chemie und Industrie eingesetzt.
  - *Forschungsprojekte* CHEMRAWN (Chemical Research Applied to the Worlds Needs), die sich mit der chemischen Forschung im Dienste der Bedürfnisse der Menschheit befassen. CHEMRAWN I erforscht die bessere Nutzung der vorhandenen Rohstoffquellen und CHEMRAWN II beschäftigt sich im Rahmen des Programms "Chemistry and World Food Needs" mit den Welternährungsproblemen.
- Seit der Gründung der IUPAC im Jahre 1919 hat die Schweiz bereits zweimal für die jeweils zweijährigen Amtsperioden den Präsidenten gestellt. Sie ist eine unter den sieben grössten (umsatzmässig) Chemienationen der Welt und nimmt eine führende Stellung in der wissenschaftlichen und industriellen Chemie ein.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft*: Do., 13. Nov. 1980. Prof. *Jack E. Baldwin*, F.R.S. (Dept. of Organic Chemistry, University of Oxford, England): Recent Developments in the Synthesis and Biosynthesis of  $\beta$ -Lactams. (Um 16.45 Uhr im Grossen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie, St. Johannisring 19, Basel).

*Berner Chemische Gesellschaft*: Mi., 12. Nov. 1980. Prof. Dr. *C.E. Schäffer* (Chem. Lab. I, Universitetsparken, Kopenhagen): What is Ligand Field Theory? (Um 16.30 Uhr im Hörsaal Nr. E16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, Bern).

*Chemische Gesellschaft Zürich*: Mi., 5. Nov. 1980. Prof. Dr. *D. Schulte-Frohlinde* (Institut für Strahlenchemie, Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Müllheim a.d. Ruhr): Strahlenschädigung von Nucleinsäuren und Modellsystemen, untersucht mit Hilfe der ESR-Spektroskopie.

Mi., 12. Nov. 1980. Prof. Dr. *Jack E. Baldwin*, F.R.S. (Dept. of Organic Chemistry, University of Oxford, England): Recent Studies on Natural  $\beta$ -Lactams.

Mo., 19. Nov. 1980. Prof. Dr. *J. Ammeter* (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich): Stereochemisch und Elektronisch Labile Metallkomplexe.

Die Vorträge finden jeweils um 17.15 Uhr in der Abt. Chemie der ETH Zürich, Universitätstrasse 6, Hörsaal CABD2, statt (und nicht mehr wie bisher an der Universität Zürich-Irchel!)

### Selektivität chemischer Reaktionen

Seminar mit Übungen für Mitarbeiter aus der Industrie, veranstaltet vom Chemisch-Technischen Laboratorium der ETH Zürich.

In industriellen chemischen Prozessen gewinnt die bessere Ausnutzung der chemischen Rohstoffe und eine Minimalisierung umweltbelastender Nebenprodukte zunehmende Bedeutung. Angesichts dieser Entwicklung werden alle Bemühungen zur Optimierung technisch-chemischer Syntheseverfahren zu einem Gebot unserer Zeit. Eine solche Optimierung wird entweder durch eine geeignete Wahl von Reaktionsbedingungen für bereits bestehende Verfahren, oder aber durch Ausarbeiten neuer, selektiver Synthesewege erreicht. Dazu bedarf es der Kenntnis jener *grundlegenden Selektivitätsprinzipien, welche die Produkteverteilung in chemischen Reaktionen bestimmen.*

Im Rahmen des angebotenen Seminars sollen diese Selektivitätsprinzipien gemeinsam erarbeitet werden. Dabei werden vorerst die Begriffe der kinetischen und thermodynamischen Selektivität erläutert und ihr Einfluss auf die Produkteverteilung in einem System von Konkurrenzreaktionen behandelt. Besonders eingehend wird dann der selektivitätsmaskierende Einfluss jener Vorgänge diskutiert, welche der eigentlichen chemischen Reaktion vorgelagert sind, wie beispielsweise die Diffusion, die Adsorption oder Komplexbildung. Alle diese Vorgänge bestimmen schliesslich die Wahl der Reaktionsbedingungen für die optimale Reaktionsführung.

Das Seminar wird dreiteilig gehalten, wobei die einzelnen Teile unabhängig voneinander belegt werden können. Die Teilnehmerzahl ist beschränkt.

#### 1. Teil

23. bis 25. März 1981, in Lenzburg, Hotel Krone.

#### Referenten:

Professoren *J.R. Bourne, D.W.T. Rippin, P. Rys, H. Zollinger*, vom Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich.

#### Inhalt:

- Begriffe, Definitionen.
- Beeinflussung der Selektivitätsfaktoren (durch z.B. vorgelagerte Gleichgewichte, Begegnungsvorgänge, pH, Struktur und Reaktivität).
- Einfluss von mikroskopischen Mischvorgängen und Diffusionsvorgängen, resp. makroskopischen Mischvorgängen und Strömungsbilder in einphasigen Reaktoren auf die Produkteverteilung.
- Optimierungsmethoden.

#### Kosten:

für Teil 1: ca. Fr.400.-, inkl. Kursmaterial, Unterkunft und Verpflegung.

#### 2. Teil

Herbst 1981.

#### Referenten:

Professoren *P.L. Luisi, P. Pino, W. Richarz*, vom Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich.

#### Inhalt:

- Beeinflussung der Selektivität in der homogenen und heterogenen Katalyse (Oberflächenreaktion) und bei enzymatischen Reaktionen. Optimierungsmethoden.

#### 3. Teil

Frühjahr 1982.

#### Referenten:

Professoren *J.R. Bourne, S. Hartland, N. Ibl, W. Richarz, D.W.T. Rippin*, vom Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich.

#### Inhalt:

- Selektivität in mehrphasigen Systemen; Einfluss des Stoffaustausches in fest-fluiden, gasförmig-flüssigen und flüssig-flüssigen Systemen. Selektivität elektrolytischer Reaktionen. Optimierungsmethoden.

Interessenten werden gebeten, das definitive Programm (erscheint ca. Dezember 1980) unter folgender Adresse anzufordern:

Frau M. Gray (Tel. 01/2563048), Technisch-Chemisches Laboratorium ETH, Postfach, CH-8092 Zürich

### Das Ausbildungsprogramm 1981 der SAQ

Die Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für Qualitätsförderung (SAQ) wird demnächst das Ausbildungsprogramm für das Jahr 1981 publizieren.

Das Programm 1981 umfasst im wesentlichen folgende Kurse:

#### 1. Stufe

- Grundlagen der Güteprüfung
- Grundlagen der Prüftechnik

Diese Kurse sind für Mitarbeiter mit Werkstattpraxis und Berufshilfe oder gleichwertiger Ausbildung gedacht. Hier kann das Diplom «Güteprüfung» erworben werden.

#### 2. Stufe

- Einführung in die statistischen Verfahren der Qualitätssicherung
- Stichprobensysteme
- Qualitätsregelkarten
- Auswerten von Daten (Auswertungsverfahren)
- Zuverlässigkeitsprüfung

Als Zwischenstufe kann hier die Prüfung für das Diplom «Qualitätstechnik I» abgelegt werden, für das der Stoff der Kurse «Grundlagen der Prüftechnik» und «Einführung in die statistischen Verfahren der Qualitätssicherung» beherrscht werden muss. Das Diplom ist für Meister oder Ingenieure HTL gedacht, die neu im Qualitätswesen eingesetzt werden. Dagegen wird der gesamte Stoff der 2. Stufe für das Erlangen des Diploms «Qualitätstechnik II» als bekannt vorausgesetzt.

#### 3. Stufe

- Qualitätssicherungs-System
- Qualitätsdatenverarbeitung
- Qualitätskosten
- Qualitäts-Audit
- Qualitätsförderung

Diese Kurse dienen der Weiterbildung von Ingenieuren, die im Qualitätswesen tätig sind. Sie führen zum Diplom «Qualitätstechnik III», das den Besitzer als besonders qualifizierten Fachmann ausweist, der nicht nur die richtige Auswahl und zweckmässige Anwendung der Methoden der Qualitätssicherung und der technischen Statistik auf komplexe Probleme der Betriebspraxis unter Berücksichtigung der Qualitätskosten beherrscht, sondern auch in der Lage ist, Beobachtungen und Qualitätsdaten durch geeignete Verwertung im Qualitätsbericht voll zur Wirkung zu bringen und die Mitarbeiter des Betriebes zu qualitätsbewusster Arbeit zu motivieren.

### Ausland

#### Vakuumtechnik in der chemischen Industrie

12. bis 14. November 1980

Karlsruhe

#### Fachliche Leitung:

Dr. *G. Frey*, München und Referenten

**Zielgruppe:**

Der Lehrgang wendet sich an Chemie- und Verfahreningenieure sowie Chemiker, Betriebs- und Produktionsingenieure der chemischen Industrie.

**Inhalt:**

Grundlagen der Vakuumtechnik und der Vakuumerzeugung – Der Kondensator als Vakuumpumpe – Mechanische Vakuumpumpen – Einsatzgebiete – Wirtschaftlichkeit – Umweltschutz – Flüssigkeitsring-Vakuumpumpen – Arbeitsweise – Auslegungs- und Anwendungsbeispiele – Dampfstrahl-Vakuumpumpen – Arbeitsweise – Ausführungsformen und Anwendungsbeispiele – Vakuumtrocknung – Gefriertrocknung – Anwendungsbeispiele – Vakuumkristallisation – Anwendungen und Anlagen – Vakuumdestillation – Grundlagen des Stoff- und Wärmeaustausches im Vakuum – Physikalische Eigenschaften – Überblick über Destillationsapparate im Druckbereich 760 mm bis 1 Torr – Überblick über Destillationsapparate im Fein- und Hochvakuumbereich – Rektifikation bei kleinem Druckverlust – Anwendung der Vakuumdestillation

**Auskunft, Anmeldung und Programme:**

Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Bildungswerk, Graf-Recke-Strasse 84, Postfach 1139, 4000 Düsseldorf 1, Tel. 0211/6214214, 6214540, Telex 08586525 vdi

## Buchbesprechungen

### Topics in Current Chemistry

Vol. 84: Bioactive Organo-Silicon Compounds. By *F.L. Boschke* et al. 1979. 21 figs. IV + 146 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price bound: DM 88,-.

Die biologische Wirkung von organischen Siliciumverbindungen ist Gegenstand einer Fülle von Einzelpublikationen. Das vorliegende Werk erhebt jedoch nicht den Anspruch auf eine umfassende und klärende Darstellung des gesamten Gebietes, wie der Titel vielleicht vermuten lässt. Die Herausgeber haben vielmehr gemäss der Zielsetzung dieser Serie, zwei Review-Artikel von namhaften Autoren auf dem Gebiet der siliciumorganischen Chemie in Buchform zusammengestellt.

Im ersten Teil gibt *U. Wannagat* einen kurzen Überblick über die Rolle des Elementes Silicium in der belebten und unbelebten Natur, über seine physikalischen und chemischen Besonderheiten sowie über die Hauptforschungsrichtungen der Bio-Organosiliciumchemie. Es wird der Versuch unternommen, die Vielzahl von Informationen erstmals in einer zufriedenstellenden Systematik zusammenzufassen und das Gebiet in Stoffklassen einzuteilen. Den Schwerpunkt des gesamten Artikels bildet das Kapitel über die Sila-Pharmaka, die in ihrer Synthese, ihrem Wirkungsmechanismus sowie in ihrer Metabolisierung eingehend behandelt werden. Zahlreiche übersichtliche Reaktionsschemata und Tabellen mit detaillierten Prüfergebnissen sowie der stetige Bezug der Resultate auf die Besonderheiten des Siliciumatoms im Vergleich zum Kohlenstoff erleichtern auch dem weniger spezialisierten Leser das Verständnis. Mit Erstaunen findet man unter dem Oberbegriff Sila-Pharmaka auch «siliciumhaltige Carbamate mit insektizider Wirkung» und «siliciumhaltige Organophosphorverbindungen als Cholinesterase-Hemmer». Sonst jedoch findet die Wirkung von Organosiliciumverbindungen auf Pflanzen, Pflanzenschädlinge, Mikroorganismen u. ä. keine Beachtung. Das umfassende Literaturverzeichnis reicht bis zu den neusten Publikationen und dient als wertvoller Zugang zu weiteren Informationen.

Im zweiten Teil des Buches behandelt *M.G. Voronkov* das Spezialgebiet der Silatrane – dem Leser bereits zugänglich durch ähnliche Publikationen an anderer Stelle. Die erstaunlichen biologischen Wirkungen dieser Substanzklasse, als deren Vater

Voronkov allgemein gilt, werden in nüchternen und sachlicher Form dargestellt. Man findet z. B. einerseits die 1-Phenylsilatrane, die für Warmlüfter z. T. giftiger als Blausäure oder Strychnin sind, und andererseits die 1-Chlormethyl- und 1-Alkoxy-silatrane mit zahlreichen wertvollen biologischen Eigenschaften. Eine ausserordentliche Fülle von biologischen Untersuchungsergebnissen wird in übersichtlicher Form präsentiert und zur Diskussion gestellt, stellenweise wäre jedoch eine mehr kritische Darstellung und eine erklärende Betrachtung der Zusammenhänge der gebotenen Vielfalt des Stoffes vorzuziehen. Das umfangreiche Literaturverzeichnis reicht ebenfalls bis in die neuere Zeit, berücksichtigt allerdings fast ausschliesslich russische Quellen. Gesamthaft gesehen stellt das vorliegende Werk sowohl für den Chemiker als auch für den Pharmakologen und den Mediziner eine wichtige Informationsquelle über eine neue Klasse von Wirksubstanzen dar.

*D. Lohmann*

### Crystals

Growth, Properties, and Applications. Vol. 2. Managing Editor: *H. C. Freyhardt*. 1980. 97 figs., 23 tab. VI + 199 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Cloth DM 88,-.

Die Reihe dieser Kurzmonographien wurde durch Dr. *Rooijmans* aus den Hause *Philips* als Herausgeber von Band 1 eröffnet. Im Band 2 treten nebst anderen auch wieder Autoren aus der Industrie auf, was bezeugt, wie gross die Fortschritte der Kristallzüchtung bis in die industrielle Produktion hinein sind. Die Lektüre ist daher zum Teil direkt spannend, indem man erfährt, welcher chemische und apparative Aufwand hinter den neueren Errungenschaften der Alltags Elektronik steht. Diese werden ja meistens der Physik gutgeschrieben, wo in Wirklichkeit das Wissen und Können des Feststoffchemikers über die Qualität des Endprodukts entscheidet. – Vier Themen werden behandelt: *K.* und *J. Nassau* beschreiben die Synthese von Edelsteinen (Diamant, Beryll, Smaragd, Rubin/Saphir, Quarz und seine Varietäten, Spinelle, Zirkon, Granate u. a. m.). *E. Schönherr* steuert ein Kapitel über das Kristallwachstum aus der Gasphase bei (Halogenide, Sulfide). *D.E. Ovsienko* und *G.A. Alfutsev* (Kiew) schreiben über das Kristallwachstum aus der Schmelze. *A.H. Morrish* fasst die Literatur über  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zusammen. Seine Ausführungen mit 146 Zitaten verarbeiten die Literatur bis 1979. Der Weg zu dieser Verbindung wurde im Berner Anorganisch-Chemischen Institut ausführlichst bearbeitet: Zuerst wohl vom CHIMIA-Redaktor (vgl. *Helv. 21* [1938] 1609), damals unter *Volkmar Kohlschütter*; später lange Zeit durch *Walter Feitknecht*.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  macht derzeit schätzungsweise 90–99% der Ton- und Bildträgermaterialien aus, und schon deswegen ist dieses Kapitel lesenswert. Struktur, Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften der Verbindung werden ausführlichst erörtert. Satz und Ausstattung des Buchs sind hervorragend.

*R. Giovanoli*

### Reactivity and Structure

Concepts in Organic Chemistry. Vol. 4: Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis. 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 Abwehrlage 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 «ver-

dichtet» – 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 abzudrucken, 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*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Se – Selen, Ergänzungsband A1: Technologie. Bildung und Darstellung des Elements. Darstellung, Anreicherung und Abtrennung der Isotope. Hauptredakteur: *H. K. Kugler*, 1979. 29 ills. XVIII + 278 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis gebunden DM 689,-.

Selen ist ein ausgesprochenes Spurenelement: 1 Tonne Erdkruste enthält durchschnittlich 90 mg Se. Trotzdem werden derzeit pro Jahr ca. 1000 Tonnen produziert und für verschiedenste Zwecke eingesetzt. Dabei tritt die früher dominante Verwendung in Gleichrichtern und Photozellen gegenüber neueren Anwendungen (Xerographie) in den Hintergrund.

Mit dem vorliegenden Band beginnt eine Reihe von Ergänzungsbanden zu den in den Jahren 1942–1953 erschienenen Bänden. Er befasst sich vorwiegend mit der Technologie der Se-Gewinnung. Die einzelnen Verfahren sind in ausführlichen Flussdiagrammen zusammengefasst. Ein weiterer Teil ist der Gewinnung im Labormassstab gewidmet. Schliesslich wird die Anreicherung der einzelnen Isotope behandelt. Die Literatur ist bis Ende 1977 ausgewertet.

Der vorzüglich abgefasste Band steht im Zeichen der Umstellung des Gmelin-Handbuches auf die englische Sprache, indem der technologische Teil bereits in Englisch abgefasst ist.

*Paul Schindler*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Mn – Mangan. Teil D: Koordinationsverbindungen I. 1979. 16 Fig. XVIII + 174 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Cloth DM 415,-.

Das Gmelin-System beruht auf der (elementar-) analytischen Zusammensetzung der Verbindungen. Wenn der notwendige und begrüssenswerte Schritt zu anderen Ordnungskriterien gemacht wird, ergeben sich zwangsläufig Schwierigkeiten, die nur durch Wiederholungen und Querverweise gemeistert werden können.

Der vorliegende Band D1 ist die erste Lieferung über Koordinationsverbindungen des Mangans. Genau betrachtet gehören natürlich schon die im Teil C besprochenen Verbindungen unter diesen Oberbegriff. Deshalb beschränken sich der vorliegende und die noch folgenden Bände auf Koordinationsverbindungen mit vorwiegend organischen Liganden, wobei die eigentlichen metallorganischen Verbindungen einer separaten Reihe vorbehalten bleiben.

Der Band D1 behandelt neben den Aquokomplexen  $Mn(H_2O)_6^{2+}$  und  $Mn(H_2O)_5^{2+}$  Komplexe mit O-haltigen organischen Liganden: Alkohole, Phenole, Aldehyde, Ketone, Chinone, Aether und O-Heterozyklen. Dabei besitzt das Kapitel über Komplexe mit Diketonen erwartungsgemäss den grössten Umfang. Die Literatur ist bis Ende 1977 ausgewertet.

*Paul Schindler*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. S – Schwefel, Ergänzungsband 3: Schwefeloxide. Hauptredakteur: *Hubert Bitterer*. 1980. 31 fig. XXIV, 344 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 797,-. Vor drei Jahren begann das Gmelin-Institut mit der Publikation einer Reihe von Ergänzungsbanden, die das Element Schwefel und seine Verbindungen zum Inhalt haben. Unter Mitarbeit auswärtiger Experten wird die Information über die Schwefelchemie auf einen aktuellen Stand gestellt. Insgesamt zehn Ergänzungsbande sollen das Resultat dieser konzentrierten Kampagne sein. Diese Ergänzung ist zu begrüssen, da sie eine grosse Lücke schliesst zum Hauptwerk «Schwefel», dessen sechs Bände zwischen 1942 und 1963 erschienen.

Der vorliegende Ergänzungsband 3 behandelt binäre Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen. Beschrieben werden neben den Schwefeloxiden auch die entsprechenden Radikal-Ionen, nicht enthalten sind dagegen die wässrigen Lösungen der Oxide. Das erste Kapitel ist den niederen Schwefeloxiden gewidmet, die umfangreichen Kapitel zwei und drei den Verbindungen  $SO_2$  und  $SO_3$ , während im Kapitel vier auf vier Seiten die bekannten Schwefelperoxide beschrieben werden. Die Literatur ist von 1950 bis 1977 ausgewertet. Enttäuschend für ökologisch interessierte Leser ist die Tatsache, dass wohl physikalische Konstanten von  $SO_2$  bis zu fast beliebiger Genauigkeit nachgeschlagen werden können, hingegen die umfangreiche Literatur über Nachweis, Bestimmung und Abtrennung von  $SO_2$ -Verunreinigungen aus der Atmosphäre nicht berücksichtigt wurde. *H. Güdel*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Index – Formula Index Volume 12 O – Zr. Redakteur: *Rudolf Warncke*. 1980. XVII + 290 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis: DM 691,-.

Der vorliegende Band 12 schliesst das Formelregister ab. Das Register umfasst mit 142000 Einträgen alle Bände der 8. Auflage des Handbuches, und ermöglicht den Einstieg in alle Bände des Hauptwerks (bis Ende 1974) und des Ergänzungswerks (bis Ende 1973). Als kleines Kuriosum erscheint der Anhang zum Band 12. Hier werden diejenigen bekannten Transuranelemente aufgeführt, die noch keinen von der IUPAC akzeptierten Namen besitzen. Beim Element 104 wird offenbar immer noch gestritten zwischen Kurchatovium und Rutherfordium, beim Element 105 zwischen Hahnium und Nielsbohrium, während bei den höheren Transurane das Rennen noch offener ist. *H. Güdel*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage W-Wolfram. Ergänzungsband B4. By Dieter Gras, Hiltrud Hein, Gerhard Kirschstein und Susanne Waschk. 1980. 95 figs., XX + 237 pages. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 607,-.

Band «Wolfram B4» beschreibt die wasserfreien Wolframate mit den Metallen der 2. Haupt- und Nebengruppe, wobei die Literatur bis 1978 verarbeitet wurde. Die ersten rund sechzig Seiten bieten eine kompakte vergleichende Zusammenfassung über die gesamte Gruppe der Erdalkaliwolframate. Der Hauptakzent dieser Übersicht liegt auf den Verbindungen  $MWO_4$ . Anschliessend werden die Wolframate der einzelnen Metalle Be bis Ba und Zn bis Hg behandelt. Umfangreiche Kapitel mit detaillierten Angaben befassen sich mit Darstellung, Kristallzucht und optischen Eigenschaften der teilweise in der Praxis als Phosphore eingesetzten Substanzen. Der homogen konzipierte Band fasst die Angaben über Darstellung und Eigenschaften einer Substanzklasse zusammen, welche in der Festkörperchemie und -physik eine wichtige Rolle spielt. *A. Ludi*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U – Uranium. Supplement Volume C9 Halogen Compounds. 1979. 50 ills., XII+187 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Cloth DM 456,-.

Der Band C9 der Uran-Reihe befasst sich mit den Verbindungen des Urans mit Chlor, Brom und Jod. Der Reihe nach werden binäre Halogenide, ternäre und polynäre Halogenide, Oxidhalogenide und Perhalogenato-Verbindungen besprochen. Im Zusammenhang mit der Aufarbeitung von Kernbrennstoffen haben vorab die Uranchloride Beachtung gefunden, indem – als Alternative zum PUREX-Verfahren – die Abtrennung von Plutonium aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften von Uran- und Plutoniumchloriden studiert wurde. Die Literatur ist bis Ende 1977 vollständig ausgewertet. *Paul Schindler*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Fe-Organic Compounds. Part C3. Chief Editor: Ulrich Krücker. 1980. 42 ills. X+196 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price bound: DM 456,-.

Der neue, jetzt vollständig in englischer Sprache geschriebene Band C3 des Monumentalwerkes über Eisenorganische Verbindungen enthält die Beschreibung von rund 400 Verbindungen, welche zwei Eisenatome enthalten. Die Datensammlung des vorliegenden Bandes erfasst zweikernige Eisenkomplexe mit C-Zahlen von 10 bis 116. Zur Hauptsache werden die Bildungsreaktionen der einzelnen Substanzen, bzw. Substanzgruppen skizziert und als Steckbrief die relevanten spektroskopischen Daten zusammengestellt. Allfällige komplette Kristallstrukturbestimmungen sind detailliert wiedergegeben. Über das chemische Verhalten finden sich dagegen recht spärliche Informationen. Im ersten Teil des Bandes wird über zweikernige Komplexe berichtet, deren  $\text{Fe}(\text{CO})_n$ -Einheiten über einen  $^4\text{L}$ -Liganden verknüpft sind.  $^5\text{L}$ -Brücken sind Gegenstand des zweiten Kapitels, das allerdings erst in einem nachfolgenden Band (oder Bänden) abgeschlossen werden wird. *A. Ludi*

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. U – Uran. Teil C: Verbindungen. Lieferung 8. 1980. 96 Fig., 86 Tab. XXXII+301 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis gebunden DM 687,-.

Der vorliegende Band behandelt die Verbindungen des Urans mit Fluor. Ihrer grossen technischen Bedeutung entsprechend, sind die binären Fluoride  $\text{UF}_4$  und  $\text{UF}_6$  besonders eingehend untersucht; fast die Hälfte des Buches ist der ausführlichen und übersichtlichen Darstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden Verbindungen gewidmet. Der Rest des Bandes befasst sich mit ternären und polynären Fluoriden sowie mit Fluoruranaten von U(III), U(IV), U(V) und U(VI). Die Literatur ist bis 1977 vollständig ausgewertet. *Paul Schindler*

### Angewandte Klebtechnik

Ein Leitfaden und Nachschlagewerk für die Anwendung von Klebstoffen in der Technik. Von Fauner/Endlich. 1979. 227 Seiten, 121 Bilder, Carl Hanser Verlag München/Wien. Gebunden DM 68,-.

Unter den Fügetechniken hat das Kleben – obwohl seit Jahrtausenden vom Menschen verwendet – in den letzten Jahren an Bedeutung immer mehr zugenommen. Neben den klassischen Fügemethoden Schrauben, Nieten, Schweißen und Lötens spielt

heute das Kleben in äusserst vielen Bereichen moderner Technik eine erstklassige Rolle. Sehr viele technologische Möglichkeiten sind gerade erst durch eine entsprechende Klebtechnik möglich geworden. Der Fortschritt in der Klebtechnik ist aber durch entsprechende Fortschritte in der Chemie bedingt. Wie in vielen anderen Gebieten sind optimale Resultate erst durch das Zusammenarbeiten von Vertretern verschiedener Disziplinen möglich: beim Kleben sind dies z.B. der Maschinen- oder Elektroingenieur mit dem Chemiker. Oft aber fehlt das für diese Zusammenarbeit unbedingt notwendige interdisziplinäre Verstehen. Das vorliegende Buch will hier eine Hilfe sein: es soll das Verständnis zwischen Hersteller und Anwender klebtechnischer Hard- und Software verbessern. Es ist so aufgebaut, dass es nach einer Einführung in das Gebiet die Klebtechnik in 10 Kapiteln sowohl die notwendigen Grundlagen aus Chemie und Physik, wie auch die eigentliche Klebtechnik – von der Vorbereitung über die Herstellung von Klebeverbindungen, zu den Klebstoff-Verarbeitungsgeräten und dem Umgang mit Klebeverbindungen – erörtert. Spezielle Kapitel sind Sonderanwendungen, der Arbeitssicherheit und dem Umweltschutz, der Prüfung von Klebstoffen und Klebeverbindungen, der Wirtschaftlichkeit des Klebens, den Entwicklungsrichtungen sowie der Beschaffung und dem Angebot gewidmet. Umfangreiche Literaturhinweise helfen bei weitergehenden Studien und in einem Anhang finden sich viele sonst nur schwer zu findende Tabellen. Das kompakte Werk besticht gleichermassen durch seine klare Gliederung und Darstellung – besonders lobend seien hier die vielen sehr guten Zeichnungen und Photographien erwähnt – wie durch seinen Inhalt: den beiden Autoren – eine glückliche Symbiose von einem Praktiker und einem Theoretiker – ist es gelungen eine Übersicht zu verschaffen, die sowohl dem Neuling wie dem Fortgeschrittenen beste Dienste leisten wird. Darüberhinaus wird auch mancher Hobbybastler mit grossem Gewinn zu diesem Buch greifen. Das Kompendium sollte in keinem Büchergestell von Leuten fehlen, die sich mit der Klebtechnik in irgend einer Weise beschäftigen. *P. Jakober*

### Methodenführer Fototitration

Von K. Mooibroek. Herausgeber: Mettler Instrumente AG, Greifensee 1978. 159 Seiten. Preis Fr. 50,-.

Die altbekannte visuelle Endpunktanzeige bei Titrationen wird heute zunehmend durch moderne Fototitriergeräte konkurrenziert. Diese sind objektiv und automatisierbar, verlangen aber eine apparatengerechte Aufarbeitung der bisherigen Methodik. Der vorliegende Methodenführer soll den erwähnten Optimierungsprozess erleichtern und darüber hinaus der Entwicklung neuer Analysenverfahren dienen. Die sehr ansprechende, makellos gedruckte Broschüre besteht aus zwei Hauptteilen:

Der erste, allgemeine Teil behandelt auf rund 70 Seiten die möglichen Titrationsarten, Bestimmungsreaktionen und Indikationsmethoden. Der Praktiker findet hier ferner eine kurze Einführung in die physikalischen Grundlagen und wird namentlich die reichhaltige Sammlung von Spektren und Titrationskurven schätzen.

Der zweite, spezielle Teil bringt auf etwa 60 Seiten eine Auswahl von Anwendungsbeispielen, die mit Mettler Fototitratoren durchgeführt wurden. Es handelt sich, mit Ausnahme der Ascorbinsäure, um lauter anorganische Elemente und Verbindungen. Bei jedem Beispiel stehen die genauen Versuchsbedingungen, verkleinerte Originalspektren und -titrationskurven, die erhaltenen Ergebnisse sowie Literaturhinweise.

Das Buch schliesst mit einer tabellarischen Zusammenstellung der Reagenzien und Methoden und einem ausführlichen Literaturverzeichnis.

Der Methodenführer Fototitration ist auch in englischer und französischer Fassung erhältlich. *M. Brännimann*

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Die Chromatographie in den 80er Jahren

Als einer der führenden Hersteller von Chromatographen gab die Varian am 10. September 1980 anlässlich eines Symposiums in Basel einen Ausblick auf die Chromatographie der achtziger Jahre.

Das Hauptaugenmerk galt dabei den Neuentwicklungen, besonders der VISTA-Serie, einer neuen Generation von Gas- und Flüssigchromatographen. Dabei wurde deutlich, dass auch in der Chromatographie der Mikroprozessor ein nicht mehr wegzudenkendes Element für die Automation und Datenverarbeitung ist.

Diese von über hundert Kunden und Interessenten besuchte Veranstaltung diente aber nicht nur dem Vorstellen der jüngsten Entwicklungen von Varian, sondern auch der Darstellung praxisbezogener chromatographischer Problemlösungen. So berichtete R. Gloor (EAWAG Dübendorf) über den Einsatz von Ausschlusschromatographie mit Micro Pak-TSK-SW-Säulen in der Wasseranalytik und zeigte interessante Resultate über den Verschmutzungsgrad einiger unserer Seen und Abwässer.

Anschließend an die einzelnen Referate bestand die Gelegenheit zur Diskussion, die dann auch rege benützt wurde. Die in den Vorträgen behandelten Geräte waren im Foyer ausgestellt und wurden den Interessenten von fachkundigen Mitarbeitern der Firma Varian ausführlich erklärt.

### Vista – eine neue Generation von Chromatographie-Systemen

Vor der Entwicklung eines neuen Gerätes muss sich ein Hersteller die beiden folgenden Fragen stellen:

1. Welche technische Entwicklungen müssen berücksichtigt werden?
2. Welches sind die Bedürfnisse des Anwenders?

Im Hinblick auf die neue Vista-Serie kristallisierten sich klare Forderungen heraus. Unbestritten war der Einsatz des Mikroprozessors, ein nicht mehr wegzudenkendes Element in der modernen Chromatographie. Doch ein guter Mikroprozessor allein macht noch keinen guten Chromatographen aus, man benötigt ausserdem eine leistungsfähige Software, die aber trotzdem einfach zu verstehen und zu bedienen ist. Weitere Forderungen waren ein annehmbarer Preis, Zuverlässigkeit, ein eingebauter Printer/Plotter, ein Analogausgang für einen Schreiber und Anschlussmöglichkeiten an irgendeinen Rechner oder ein Computersystem. Basierend auf diesen Vorga-

ben ist das neue 4-Kanal-Datensystem Vista 401 entstanden, das der Datenerfassung und Automatisierung in der Gas- und Flüssigchromatographie dient. Das Vista 401 bildet das Basiselement der Vista-Systeme, sowohl für das Vista 44 Gaschromatographie-System als auch für das Vista 54 Flüssigchromatographie-System. An das Vista 401 lassen sich bis zu vier Gas- und/oder Flüssigchromatographen – von Varian oder Fremdgeräte – mit automatischem Probengeber, sowie externe Überwachungsgeräte anschliessen.



Abb. 1: Fachkundige Mitarbeiter der Varian weihen die Interessenten in die Geheimnisse der neuen Geräte ein.

Die wichtigsten Eigenschaften des Datensystems Vista 401 sind: ein leistungsfähiges Dialogterminal mit Tastatur, eine Diskettenstation für die Speicherung vollständiger Chromatogramme, ein schnell arbeitender Printer/Plotter für das Erstellen von Chromatogrammen und Protokollen, vorprogrammierte Methoden, eine «Help»-Taste und ein besonderes Lernprogramm für die Einführungsphase. Das System ist über eine RS423/232C-Schnittstelle an jeden Computer anschliessbar.

Der Festkopf-Printer/Plotter ist nach den Erkenntnissen modernster Digitaltechnologie konstruiert: Das Vista 401 druckt und zeichnet gleichzeitig! Das vollständige Analysenprotokoll – einschliesslich Substanzbezeichnungen und errechneten Resultaten – wird auf ein und demselben Blatt ausgedruckt. Der Benutzer kann sämtliche an das Vista 401 angeschlossenen Einheiten über das Terminal steuern und überwachen, auch dann, wenn der Printer/Plotter arbeitet.

Bei der Eingabe falscher Daten erscheint eine Fehlermeldung. Mit der «Help»-Taste wird der Benutzer zum entsprechenden Abschnitt in der Bedienungsanleitung geführt.



Abb. 2: Das Datensystem Vista 401.

Das Vista 44 Gaschromatographie-System wird vom Datensystem Vista 401 gesteuert. Es bietet dem Benutzer höchsten Komfort auf dem Gebiet der GC-Analyse. Alle wichtigen Geräteparameter werden dabei über die Tastatur des Vista 401 Terminals eingegeben. Das Vista 44 Gaschromatographie-System zeichnet sich durch die folgenden Eigenschaften aus: grosser Säulenofen, ein breites Angebot an spezifischen Detektoren, optimiertes Kapillarsystem, verschiedene Injektoren, universelle Detektor- und Injektor-Basen und ein separat geheiztes Pneumatikfach. An das System lassen sich bis zu vier automatische Probengeber, ein Printer/Plotter sowie ein externer Computer zusätzlich anschliessen.

Das Vista 54 Flüssigchromatographie-System ist ein vollautomatisches Gradientensystem, bei dem sowohl die Funktion der Pumpe als auch die Zusammensetzung der Mischung bis auf  $\pm 1\%$  genau digital gesteuert werden. Wie das Vista 44 wird auch das Vista 54 vom Datensystem Vista 401 gesteuert. Das Vista 54 lässt sich bis auf insgesamt vier Gas- und/oder Flüssigchromatographen anschliessen.



Abb. 3: Das Datensystem Vista 401 (Mitte) überwacht einen Vista 4600 Gaschromatographen und einen LC 5000 Flüssigchromatographen.

matographen der Vista-Serie erweitern, oder es kann die Daten von drei Gas- oder Flüssigchromatographen anderer Herkunft verarbeiten.

Die wichtigsten Merkmale des Vista 54 sind: Speicherung von vollständigen Chromatogrammen, Echtzeit-Statusanzeige am Bildschirmterminal, anschliessbar an Gross-

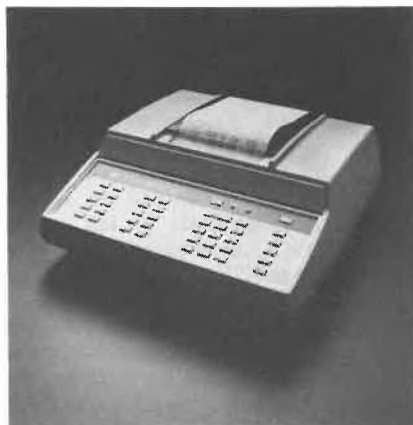
rechner oder Kleincomputer. Der Flüssigchromatograph dieses Systems kommt ohne Einlass-Rückschlagventil und ohne Entgasung aus. Er verfügt über einen beheizbaren Säulenofen, eine Auswahl von Injektionseinlässen und bequeme Anschlussmöglichkeiten für verschiedene Detektoren.

Mit der hier vorgestellten Vista-Serie ist es Varian gelungen, die Erfahrungen aus den bewährten Gas- und Flüssigchromatographie-Familien GC 3700 und LC 5000 mit den neuesten Erkenntnissen moderner Elektronik und Analysetechnik zu einem wegweisenden System für das kommende Jahrzehnt zu vereinen. **Leserdienst 24**

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Neuer rechnender Integrator von Hewlett-Packard mit eingebautem Drucker

Hauptmerkmal des neuen Integrators HP 3390A sind seine vielseitigen Einsatzmöglichkeiten. Er kann nicht nur die Messwerte von Gas- und Flüssigkeitschromatographen, sondern auch von sonstigen Analysegeräten wie Dünnschichtdensitometern, Zucker- und Aminosäureanalysatoren usw., auswerten.



Weitere Vorteile sind der sehr günstige Preis, das Gewicht von nur 5,5 kg sowie die Abmessungen von nur 33 × 28 × 12 cm.

Der Integrator verfügt über einen eingebauten Drucker, der den Anschluss eines separaten Streifenschreibers überflüssig macht. Der schnelle, in zwei Richtungen schreibende Thermodrucker zeichnet und schreibt mit 48 Zeichen pro Sekunde.

Der HP 3390A berechnet alle Standard-Chromatographie-Werte wie Flächenprozent, Normalisierung, interner und externer Standard. Sein einfaches Tastenfeld, ähnlich wie bei Taschenrechnern, ist leicht zu verstehen und zu bedienen. Jede Eingabe wird automatisch überprüft, wobei der HP 3390A mit einem « ? » antwortet, wenn eine falsche Taste gedrückt wurde.

Es können auch schnelle Peaks (z. B. GC-Kapillarsäulen-Analysen) sicher erfasst und nach Peakfläche oder Peakhöhe ausgewertet werden. Weiterhin besitzt der Integrator eine eigene Diagnostik für den Drucker.

Integrations- und Funktionszeichen werden ausgedruckt.

Neun Methoden-Speicher erlauben das Speichern von kompletten Parameter-Einstellungen. Sie werden durch einfachen Tastendruck aufgerufen. Mit einem zusätzlichen Probengeber-Schaltmodul kann der HP 3390A Autosampler der Serie HP 7670, Ventile und Relais steuern. Der Zeitablauf von Analysen lässt sich programmieren.

**Leserdienst 25**

### Thermostaten Typ «Laborstat» mit neuem Chassis

Die Trafag-Laborstate arbeiten mit Flüssigkeitsfühlern. Als Zweipunktregler werden sie hauptsächlich für die Regelung und Überwachung in Wärme- und Klimaschränken eingesetzt. Man findet sie aber auch in Boilern, Wärmeaustauschern etc., einfach überall wo trotz kleiner Abmessungen des Thermostaten hohe Zuverlässigkeit und Schaltgenauigkeit gefordert werden.

Mit vierzehn Einstellbereichen von - 30... + 350 °C können die meisten Anforderungen erfüllt werden. Ausführungen mit fester und solche mit einstellbarer Schaltdifferenz sind erhältlich. Einpolige Schaltleistungen bis 15 A bei 380 V Wechselstrom

stehen zur Verfügung. Vier verschiedene Fühlermaterialien (Cu, Cu vernickelt oder verchromt, V4A) ermöglichen den Einsatz auch in aggressiven Medien. 25 verschiedene Fühlerformen erleichtern die Anpassung an den Messort.

Verschiedene Befestigungsvarianten sind erhältlich. Mit Aussenskala, zur Befestigung an Frontplatte, für geschlossenen Einbau mit Sollwertverstellung durch Schraubenzieher oder zum Direktaufbau auf ein Schutzrohr.

Das neu entwickelte kompakte Thermostatenchassis garantiert höhere Festigkeit. Es ist bei kleineren Aussenmassen dank weniger Einzelteile montagefreundlicher. Die Erdungsschraube ist integriert.

Selbstverständlich werden alle übrigen Trafag-Vorteile wie Verwendung erstklassiger Materialien, Qualität dank eigener Fabrikation und strikter Endkontrolle, Anpassung an Sonderwünsche und kurze Lieferfristen weiterhin geboten.

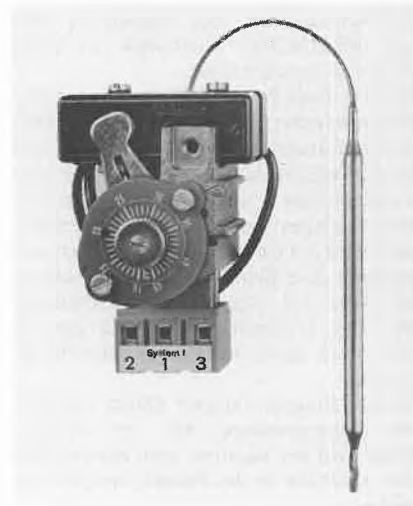
Alles in allem, der Laborstat ist ein praxisnaher, genauer und funktionssicherer Zweipunktregler. **Leserdienst 26**

### «Quant», ein Anwenderprogramm der Infrarot-Datenstation von Perkin-Elmer für die quantitative Analyse.

Das neue Software-Anwenderprogramm «Quant» von Perkin-Elmer ermöglicht nun mit der Infrarot-Spektrophotometrie quantitative Analysen routinemässig durchzuführen. «Quant» ist das dritte einer Reihe von Anwenderprogrammen für die Infrarot-Datenstation von Perkin-Elmer, ein für die Infrarot-Spektrophotometrie entwickelter Tisch-Computer. Das Quant-Programm wird auf einer Mikro-Floppy-Diskette geliefert, die eine Speicherkapazität von 80 kbyte aufweist.

Quant berechnet anhand eines einzigartigen Analysenprogrammes, das im Dialogverkehr abläuft, die Konzentrationen unbekannter Proben, wobei lediglich einige Funktionstasten zu betätigen sind.

Um bei der Datenverarbeitung von komplexen Probenzusammensetzungen störende Einflüsse der andern Komponenten zu



minimieren, werden folgende Methoden angewendet:

- 1) Peakhöhe in Extinktion
- 2) Peakfläche
- 3) Maximum der ersten Ableitung
- 4) Minimum der ersten Ableitung
- 5) Differenz zwischen Minimum und Maximum der ersten Ableitung
- 6) Minimum der zweiten Ableitung

Sowohl Daten einer gerade analysierten Probe als auch Daten eines bereits gespeicherten Spektrums können eingelesen werden.

Nachdem die Bedienungsperson die Analyse-Parameter für die betreffende, auszuführende Analyse angegeben hat, werden die Wellenlängen der Basislinie-Minima und des Absorptionsbanden-Maximums gesucht.

Die Extinktionskurven sowie die der ersten und zweiten Ableitung werden auf einem Bildschirm aufgezeichnet. Das System berechnet die für die Peak-Untersuchungen erforderlichen Werte und bringt diese ebenfalls auf dem Bildschirm zur Anzeige.

Zum Kalibrieren werden die gespeicherten Daten von mindestens zwei Standards verwendet. Die Ausgabedaten des Quant-Programmes bestehen aus einer tabellarischen Aufstellung der Analysendaten, wobei von jedem Standard die Daten der nach den sechs Methoden untersuchten Peaks tabellarisch dargestellt werden. Eine ähnliche Aufstellung wird für unbekannte Proben erstellt.

Auf einer weiteren Tabelle wird ausserdem die tatsächliche Konzentration von jeder in der Probe vorhandenen Komponente aufgeführt.

Das Quant-Programm ist für den Analytiker ein wertvolles Mittel, mit dem er Mehrkomponenten-Proben schnell und genau analysieren kann. Mit Quant wird die Infrarot-Spektrophotometrie für viele Anwendungen im Rahmen der Qualitätskontrolle, wo die routinemässige Analyse von komplexen Proben eine bedeutende Stellung einnimmt, zu einer vollwertigen Methode quantitativer Art. **Leserdienst 35**

### Beckman-Reagenziensatz für die Ionenpaar-Flüssigkeitschromatographie

Beckman Instruments stellt den ersten Reagenziensatz für die Ionenpaar-Flüssigkeitschromatographie vor. Er enthält eine Säule und Reagenzien, die speziell für diese Trennmethode konzipiert wurden.

Die Ionenpaar-Umkehrphasen-Chromatographie kann die herkömmliche Ionenaustauscher-Chromatographie vorteilhaft ersetzen und dabei weitere Säulen überflüssig machen. Ein weiterer Vorzug dieses neuen Trennverfahrens liegt darin, dass sowohl geladene als auch neutrale Moleküle in demselben Chromatogramm analysiert werden können.

Die meisten kationischen und anionischen Proben lassen sich mit Hilfe der mitgelieferten Reagenzien analysieren, die speziell zur Verwendung in der Chromatographie synthetisiert und gereinigt wurden. Es steht auch eine umfangreiche Reihe von Ersatzreagenzien zur Verfügung.

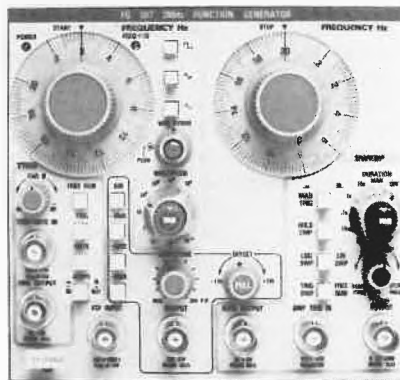


Dieser Reagenziensatz wird mit einer Probe, Testchromatogrammen und einer Bedienungsanleitung zur Ionenpaar-Flüssigkeitschromatographie geliefert.

**Leserdienst 36**

### 2 neue Funktionsgeneratoren in der Tektronix TM 500 Serie

Das bestens eingeführte Modell FG 501 wird durch den Nachfolgetyp FG 501 A abgelöst, der sich durch bessere Spezifikationen auszeichnet. Der Frequenzbereich ist neu 0,002 Hz–2 MHz und die Ausgangsspannung kann bis auf 30 V eingestellt werden. Dem erzeugten Signal kann eine Gleichspannung (offset) von bis zu  $\pm 13$  V überlagert werden. Das Gerät besitzt einen Trigger- und Gate-Eingang, womit die Signalfolge beeinflusst werden kann. Ein 60 dB-Abschwächer (Stufen) erlaubt die präzise Reduktion des Ausgangssignals. Zusätzlich ist noch ein variabler Abschwächer von 20 dB vorhanden. Die Symmetrie des Signals (Plus, Dreieck) kann stufenlos im Bereich 5–95% verstellt werden. Impulse werden mit einer Anstiegszeit von 25 ns erzeugt. Beim Sinussignal sind die Verzerrungen kleiner als 0,25% und die Amplitudenschwankungen (über den Bereich 20 Hz–20 kHz) kleiner als 0,1 dB. Der Funktionsgenerator FG 501 A besitzt einen Wobbleingang, um die erzeugte Signalfrequenz mit einer Steuerspannung zu beeinflussen.



Beim Modell FG 507 wurden alle Eigenschaften des Typs FG 501 A übernommen. Zusätzlich ist ein Steuergenerator eingebaut, der die Signalfrequenz automatisch und periodisch verändern kann (Wobbeln). Die Steuerspannung kann sich linear oder logarithmisch (mathematisch genau) verändern. Separate Einstellskalen für die untere und obere Begrenzung des Frequenzhubes erlauben eine einfache Bedienung und eindeutige Interpretation.

Mit einem dritten Einstellelement kann der eingestellte Frequenzhub manuell durchfahren werden, ohne die Grenzfrequenzen zu verändern. Das ist besonders praktisch um das Verhalten des Messobjekts bei einer bestimmten Frequenz näher zu untersuchen.

Der Steuergenerator kann kontinuierlich oder getriggert arbeiten und ein Gate-Ausgangssignal kann den Signalgenerator über seinen Gate-Eingang so steuern, dass zeitlich begrenzte Signalpakete erzeugt werden, wobei sich die Frequenz innerhalb eines Pakets ändert.

Für die Darstellung auf einem X-Y Monitor oder Plotter ist eine der Steuerspannung proportionale lineare Rampe als Ausgangssignal erhältlich.

Als Glieder der umfangreichen TM 500 Serie können diese Funktionsgeneratoren mit den verschiedensten Messgeräten (Zähler, Voltmeter, Oszilloskope, Verstärker, usw.) kombiniert und im gleichen Gehäuse untergebracht werden. **Leserdienst 37**

### Thermoanalyse: Auf Knopfdruck alles erfasst

Das spricht den Polymerchemiker und den Mann von der Qualitätskontrolle an: Differenz-Kalorimetrie, die alles verrätende Fingerabdruck-Methode für Verbindungen. Im allgemeinen sind das aufwendige, zeitverschlingende Untersuchungen.

Mit dem Thermoanalysensystem 1090 von Du Pont wird alles auf einen Schlag erfasst:

- Schmelzwärme
- Kristallisationswärme
- Reaktionswärme
- Wärmekapazitätssprung am Glasübergang

und das natürlich zusammen mit den dazugehörigen Temperaturpunkten.

Was Ihnen nach 15 Minuten Analysenzeit der Plotter dokumentiert, zeigt das Bild.

Alles, was Sie darin sehen, hat der Schreiber des 1090 in Sekundenschnelle auf das Registrierblatt «hingemalt». Auch die Kommentare der Kurvenpeaks setzt der Computer an die richtigen Stellen. Von ganz alleine.

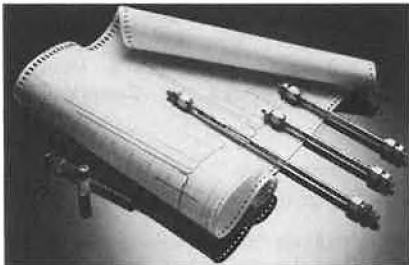
Üblich ist, dass man im ersten Durchlauf einer Analyse mit der Registrierung «daneben» liegt. Der interessierende Effekt – denken Sie an den Glasübergang – ist viel zu klein herausgekommen, dagegen schoss die Schmelzwärme weit über den gewählten Messbereich hinaus.

Anders beim Thermoanalysensystem 1090 von Du Pont: Sämtliche Werte werden mit optimaler Genauigkeit digital eingespeichert. Wenn Sie wollen, für Jahre. Aus dem so festgehaltenen Messwertverlauf werden die Wärmeflussdifferenzen bzw. Wärmekapazitätsänderungen errechnet und auch die Skalenmassstäbe so gewählt, dass alles auf dem Blatt bleibt.

Wer will, kann sich später interessante Intervalle unter die Lupe nehmen. Der Rechner präsentiert sie Ihnen, wenn gewünscht, mit Achsen-Massstäben von  $0,2^\circ\text{C}/\text{cm}$  und  $0,01 \text{ mW}/\text{cm}$ . – Selbst den kalorischen Leerwert des Schiffchens hat sich dieser Du Pont 1090 Analysator gemerkt, so dass er stets das  $\Delta Q$  der Probe direkt angeben kann. Und das ganze Programm samt Analysenablaufsteuerung hat das Thermoanalysensystem von Du Pont ohnehin «im Kopf». **Leserdienst 38**

### Neue Beckman-Säule für die Flüssigkeits-Chromatographie

Beckman Instruments stellt eine neue Säule, Ultrasphere™ Cyano, für die Flüssigkeitschromatographie vor.



Diese Säule, die ein mässig polares, chemisch gebundenes Phasenmaterial enthält, lässt sich sowohl bei den normalen als auch bei Umkehrphasen-Trennungen einsetzen. Das neue Material bietet erhöhte Trennkraft ( $N \geq 65000$ ), ausgezeichnete Peakformen ( $0,90 \leq AS \leq 1,90$ ) und verlängerte Säulenlebensdauer.

Diese Säulen sind in Längen von 150 und 250 mm mit 4,6 mm  $\varnothing$  lieferbar. Es stehen auch Vorsäulen von 45 mm  $\times$  4,6 mm und präparative Säulen von 250 mm  $\times$  10 mm zur Verfügung. **Leserdienst 39**

### Photometrische Kieselsäureanalyse im Kesselspeisewasser

Ein neuartiger, für den on-line-Betrieb entwickelter Prozessanalysator Silkostat® weist eine Reihe von Merkmalen auf, welche sich besonders in erhöhter Zuverlässigkeit und reduziertem Serviceaufwand ausdrücken. Die kontinuierliche Analyse von bis zu 6 Messstellen im ppb-Bereich vereinfacht den mechanischen Aufwand gegenüber dem diskontinuierlichen Prinzip. Der gleich-

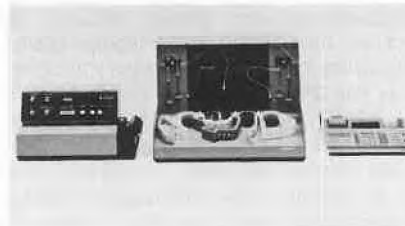


mässige Probenfluss vermeidet Ablagerungen, Verstopfungen, Überlaufen und Entlüftungsprobleme. Das von Polymetron neu entwickelte Photometer ergibt mit dazugehörigem Signalverstärker eine lineare Messwertausgabe.

Die Chemie der Analyse erlaubt die Verwendung preiswerter Reagenzien, um die Betriebskosten zu senken. Die Reaktionspartner durchlaufen völlig wartungsfreie Mischer. **Leserdienst 40**

### Der DISC-120 ist der erste Vollautomat für sequentielle Plasma-Protein-Bestimmungen

Hyland Diagnostica, ein Bereich der Travenol Laboratories SA gibt die Einführung ihrer neuen Entwicklung bekannt: Den «DISC-120» (Discrete Immunoprotein System Computerized) für Analysen von Plasmaproteinen in Körperflüssigkeiten. Mit dem DISC-120 wird die Gerätegruppe zum Laser-Nephelometer PDQ™ vervollständigt.



Das Laser-Nephelometer arbeitet nach dem Prinzip der molekularen Lichtstreuung, um spezifische Proteinkonzentrationen zu quantifizieren. Das Laser-Nephelometer hat seit seiner Einführung 1976 in immunologischen Laboratorien allgemeine Anerkennung gefunden. Besondere Vorzüge beim Hyland-Laser sind seine einfache Bedienung, die digitale Ablesung und die noch am gleichen Tag zu Verfügung stehenden Ergebnisse.

Um die manuelle Arbeit weiter zu erleichtern und in der Routinearbeit Kapazität und Präzision zu steigern, hat Hyland zum bewährten Nephelometer eine Reihe von zusätzlichen Geräten entwickelt.

Wichtiger Baustein dieser Entwicklung war 1977 der Anschluss eines Mini-Computers am Grundgerät. Dadurch wurde ermöglicht, die Digitalangaben zu integrieren, Standardkurven zu ermitteln und die Messergebnisse der RLS (relativen Lichtstreuung) in Konzentrationen umzuwandeln.

1978 wurde dann ein Probentransport-System (vom Mini-Computer überwacht) eingeführt, das die bereits inkubierten Proben automatisch zum Laser-Nephelometer bringt.

Heute wird diese Serie von Anbaugeräten vervollständigt durch den DISC-120: Ein völlig automatisiertes System, das die gesamte Analyse ohne manuelle Eingriffe ermöglicht. Angefangen bei den nativen Patientenseren bis zum Ausdrucken der Proteinkonzentrationen.

Der DISC-120 ist mit Hamilton-Präzisions-Pipettierstationen ausgestattet, wo die einzelnen Pipettiervorgänge durchgeführt werden. Vom Computer überwacht, werden sie nach einer genau eingehaltenen Inkubationszeit zum Nephelometer gebracht, wo die Proben abgelesen werden.

Das System bietet eine Leistung von 120 Proben in der Stunde. Moderne Mikroprozessortechnologie steuert die mechanische Probenvorbereitung. Ein Hewlett Packard Mini-Computer steuert den DISC-120 und das Nephelometer. Er speichert die Daten und druckt die Resultate aus.

Einmalig an diesem System ist die Flexibilität, mit der Daten eingegeben und verarbeitet werden können. Eine Vielzahl von Kombinationen aus max. 150 verschiedenen Patientenproben bis zu je 20 verschiedenen Proteinen können selektiv bestimmt werden, so dass nicht benötigte Analysen vermieden werden können. Speziell entwickelte Waschstationen verhindern Verschleppungsfehler. Lipämische und hämolytische Seren können ohne Vorbehandlung gemessen werden.

In mehreren europäischen Ländern wurde bereits eine Reihe von Produktionseinheiten getestet. Sie haben ihre Nützlichkeit bewiesen, vor allem dort, wo grosse Serien und Routinearbeiten anfallen.

**Leserdienst 41**

### Drei neue kostengünstige Infrarot-Spektrophotometer der Modellreihe 680 von Perkin-Elmer

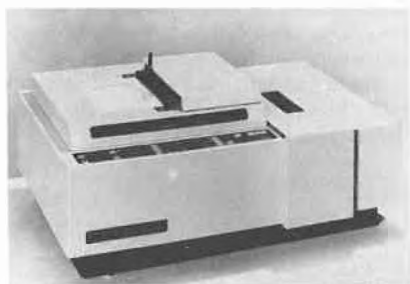
Mit den drei neuen, kostengünstigen mikroprozessor-gesteuerten Infrarot-Spektrophotometern von Perkin-Elmer werden die Verwendung der elektronischen Verhältnisbildung sowie der integrierten Betriebsarten in der IR-Spektroskopie für jedes Laboratorium erschwinglich. Die drei Geräte dieser Modellreihe können mit der Infrarot-Datenstation von Perkin-Elmer gekoppelt werden, wodurch ihr Analysen-Potential wesentlich vergrössert wird.

Das optische System dieser Geräte basiert auf der bewährten Modellreihe x98 von Perkin-Elmer. Der Spektralbereich der Modelle 681, 682 und 683 beträgt 4000 bis  $600 \text{ cm}^{-1}$  bzw. 4000 bis  $400 \text{ cm}^{-1}$  bzw. 4000 bis  $200 \text{ cm}^{-1}$  und das Auflösungsvermögen  $1,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Die elektronische Verhältnisbildung sichert über den ganzen Ordinatbereich ein konstantes Ansprechen, wobei im niederen

Transmissions-Bereich oder im hohen Extinktions-Bereich von 1,0 bis 2,0 ebenfalls genaueste quantitative Resultate erzielbar sind. In den Betriebsarten «%T» und «Extinktion» sind viele verschiedene Ordinaten-Massstäbe und Dehnungen wählbar.

Die verschiedenen integrierten Betriebsarten erlauben, nachdem die gewünschte Auflösung (d.h. Spaltprogramm) gewählt wurde, jederzeit einen optimalen Betrieb. Sowohl der Verstärkungsfaktor als auch die Registrierzeiten und die elektronische Filterung werden automatisch gesteuert, so dass das genaueste Spektrum mit der erforderlichen Auflösung erzielt wird.



Mit den neuen kostengünstigen mikroprozessor-gesteuerten Infrarot-Spektrophotometern der Modellreihe 680 von Perkin-Elmer werden die elektronische Verhältnisbildung und die integrierten Betriebsarten der IR-Spektroskopie für jedes Laboratorium erschwinglich. Die drei Geräte dieser Modellreihe können mit der Infrarot-Datenstation gekoppelt werden, wodurch ihr Analyse-Potential wesentlich vergrößert wird.

Die Modelle der 680-Serie sind mit einem neuen Bedienungsfeld versehen, das einen Teil der modernen Mikroprozessor-Elektronik bildet und das Drucktasten enthält, mit denen die Wellenzahl, der Ordinaten-Massstab, die Basislinie und andere Parameter eingestellt werden können. Alle Geräte sind ausserdem mit einem bewährten «Flow-Chart»-Schreiber ausgerüstet. Der Mikroprozessor gewährleistet eine genau mit dem Monochromator übereinstimmende Registrierung, nachdem das Schreibpapier vorgängig mit dem Monochromator indexiert wurde. Die Position der Wellenzahlen wird durch eine 5stellige Digitalanzeige angegeben.

Eine «GOTO»-Funktion erlaubt die Wellenzahl-Position des Monochromators auf jeden Punkt seines Bereiches einzustellen sowie wahlweise das Schreibpapier gleichzeitig auf diesen Punkt auszurichten. Es sind vier verschiedene Abszissen-Darstellungen möglich sowie drei Grund-Spaltprogramme mit den Vollbereich-Registrierzeiten von 3, 6 und 30 Minuten verfügbar. Diese Zeiten können ausserdem bei Proben mit niedrigem Energiegehalt mit den Faktoren 2, 4 oder 16 multipliziert werden oder für die Aufnahme von Übersichtsspektren

mit 0,5. Das besondere Hochenergie-Spaltprogramm wurde für die Analyse von Mikroproben und für die multiple interne Reflektionsmessung entwickelt.

Die Modelle der 680-Serie haben ein ungewöhnlich grosses Anwendungsgebiet, es erstreckt sich von der Qualitätskontrolle und der Erforschung der Grundstruktur von organischen Molekülen über die Wissenschaft der Polymerisationsvorgänge und insbesondere der quantitativen Analyse durch Infrarot bis in das Gebiet didaktischer Applikationen. **Leserdienst 49**

### Sekundenschnelle Analyse von Alkalien und Erdalkalien

Die Flammenphotometrie ist aus der modernen analytischen Chemie nicht mehr wegzudenken. Die Einfachheit der Analysendurchführung sowie deren Genauigkeit und Schnelligkeit gegenüber den chemischen Methoden ist der Grund für den Einsatz. Die Vorteile treten besonders bei den Elementen in Erscheinung, die auf chemischem Wege nur aufwendig analysierbar sind. So ist z.B. die Bestimmung von Natrium, Kalium und Lithium mit dem Flammenphotometer die nach wie vor zuverlässigste und schnellste Methode.



Das Flammenphotometer M7DC der Dr. B. Lange AG Zürich ist ein neues, mikroprozessorgesteuertes Gerät mit hohem Bedienungskomfort und einem günstigen Preis-/Leistungsverhältnis.

Die Bedienung ist denkbar einfach. Mit nur vier Funktionstasten werden der Null- und der Standardwert abgefragt. Zur Bestimmung der Alkalien und Erdalkalien ist es mit drei Messkanälen und drei Kodierschaltern zur Programmierung der Standardkonzentration ausgerüstet. Die Konzentration wird aus 100 Einzelmessungen als Mittelwert errechnet. Die Resultatanzeige

erfolgt digital in direkten Werten, wie mg/l oder mMol/l, und ist zur Ablesung beliebig lang sichtbar.

Eine fehlerhafte Bedienung wird durch das Gerät erkannt und mit einer Fehlermeldung angezeigt. Auch werden unruhige Messsignale, nicht kalibrierte Messbereiche und Messbereichsüberschreitungen erkannt. **Leserdienst 50**

### Neue vollelektronische Analysenwaage

Mit der Analysenwaage Mettler HK160 kann jetzt ohne Gewichteschalten bis 160 g auf 0,1 mg gewogen werden. Die HK160 ist nach dem Prinzip der modernen elektronischen Präzisionswaagen gebaut, das heisst, Schaltgewichte und ein Waagebalcken fehlen gänzlich. Die Waage muss deshalb beim Transport von einem zu einem anderen Wägeplatz nicht arretiert werden. Das einzige Bedienungselement ist die von den Mettler Präzisionswaagen her bekannte 1-Tasten-Automatik. Durch Tastendruck wird die Waage ein- oder ausgeschaltet, erscheint die Nullanzeige und wird tariert.

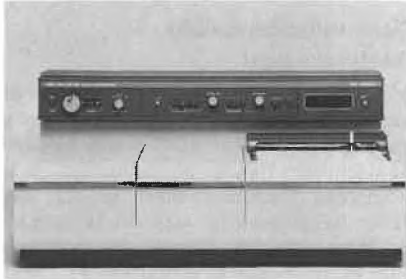


Im weiteren verfügt die HK160 über eine neuartige *Einwägehilfe*. Die letzte Stelle der Anzeige erlischt, sobald mit dem Einwägen begonnen wird. Die Waage zeigt nun das momentane Gewicht nahezu ohne Verzögerung an, was die Gefahr des Überfüllens auf ein Minimum reduziert. Unterbricht man das Zudosieren, leuchtet das vollständige Wägeresultat automatisch auf. Die Resultatsicherheit wird zusätzlich durch die in die Waage eingebaute Kalibriereinrichtung, die sogenannte Auto-kalibrierung, erhöht. Mit dem Umlegen eines Hebels ist die HK160 kalibriert, das Auflegen von Kalibriergewichten erübrigt sich.

Die HK160 ist standardmässig mit einem seriellen Datenausgang ausgerüstet. Dadurch sind verschiedene Zusatzgeräte wie Drucker usw. direkt an die Waage anschliessbar. Die Stillstandskontrolle überwacht dabei die Übertragung der Wägedaten. **Leserdienst 51**

### Zwei neue low-cost-UV/Visible Spektralphotometer von Philips

Philips/Pye Unicam hat zwei low-cost-UV/Visible Spektralphotometer der Serie SP-8 in das Analysengeräteprogramm aufgenommen. Beide Geräte wurden für Anwendungen in Labors entwickelt, die höchste Qualität bei festen Wellenlängen wie auch beim Registrieren verlangen.



Spektralphotometer SP-8-400

Der Typ SP-8-300 erlaubt die Wahl von 5 Registriergeschwindigkeiten und den Anschluss eines externen Schreibers, während beim SP-8-400 der Schreiber bereits eingebaut ist. Er arbeitet nach dem bekannten Synchroscan-Prinzip und läuft mit dem Monochromator synchron.

Alle Modelle der SP-8-Serie sind mit einem Master Holographic Gitter ausgerüstet. Die gesamte Optik ist quarzbeschichtet, was extrem niedrige Streulichtwerte und grosse Dauerhaftigkeit gewährleistet.

Trotz einfacher Bedienung und günstigstem Preis erbringen das SP-8-300 und das SP-8-400 Leistungen, die noch vor ein oder zwei Jahren nur mit Forschungsgeräten erreicht werden konnten. Eine photometrische Genauigkeit bei 1 Å von 0,002 Å und ein Streulichtwert bei 220 nm von

0,005% sind nur zwei der Merkmale, mit denen sich die beiden neuen Geräte von vergleichbaren Konkurrenzprodukten abheben. **Leserdienst 53**

### Silber(II)oxid, ein neues Degussa-Produkt

Zur Herstellung kleiner Batterien, wie sie in Uhren oder Hörgeräten im Gebrauch sind, wird seit längerer Zeit Silber(I)oxid verwendet. Mit Silber(II)oxid hat die Degussa, Frankfurt am Main, jetzt ein Produkt entwickelt, das eine doppelt so hohe elektrische Leistung erbringen kann. Bei gleicher Grösse hält eine damit hergestellte Batterie also doppelt so lange oder – anders ausgedrückt – bei gleicher Leistung braucht sie nur halb so gross gebaut zu werden. Eine solche Batterie könnte z.B. der Herstellung noch kleinerer oder noch leistungsfähigerer Herzschrittmacher neue Impulse verleihen. **Leserdienst 54**

## Firmenjubiläum

### Brogli & Co. AG produziert seit 25 Jahren in Allschwil

Die Firma Brogli & Co. AG wurde im Jahre 1936 gegründet und hat in den Anfängen Maschinen für die chemische, pharmazeutische und kosmetische Industrie konstruiert. Die Maschinen und Geräte wurden von kleinen Werkstätten und Drittbetrieben für die Firma Brogli & Co. AG hergestellt.

Gegründet wurde die Firma von Herrn Alfred Brogli und anschliessend von den Brüdern Hans und Werner Brogli zum heutigen Erfolg geführt. Auch die dritte Generation in diesem Familienunternehmen ist nun für ihre Führungsaufgaben vorbereitet.

Im Jahre 1955 hat die Firma die erste Produktion in Allschwil aufgenommen. Seit

dieser Zeit sind die Aufgaben der Firma stetig gewachsen. Es werden nun von kleinen Labor-Maschinen bis vollautomatische Produktionslinien für Produkte wie: Crèmes, Emulsionen, Schaumbad, Zahnpasten, Haarwaschmittel etc. hergestellt. Die Firma kann nun weltweit die bekanntesten Hersteller von kosmetischen und pharmazeutischen Produkten zu ihren Kunden zählen.

Dies ist nicht zuletzt auf einen treuen und qualifizierten Mitarbeiterstab zurückzuführen.

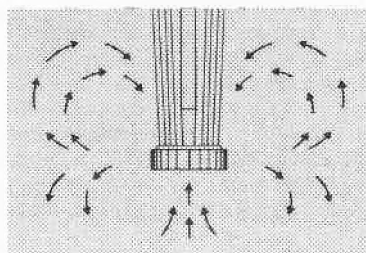
Vor ein paar Jahren nun ist die Firma Brogli & Co. AG in die Lokalitäten der Passavant Iselin umgezogen und eine weitere Produktionsvergrösserung ist für den nächsten Winter vorgesehen. Die Firma war aus Platzgründen gezwungen, die kaufmännischen und technischen Büros von der Produktion abzutrennen und wird sich nun in Allschwil unter einem gemeinsamen Dach wieder vereinigen.



Die genaue Kontrolle der fertigen Maschine bis ins kleinste Detail ist eine wichtige Aufgabe, da die Maschinen zu 80% ins Ausland und zu einem grossen Teil nach Übersee versandt werden und nach der Ankunft beim Kunden sofort funktionsfähig sein müssen.

Dank einem Grundsatz, welcher der ganzen schweizerischen Maschinen-Industrie zugrunde liegt: Beste Qualität und sorgfältigste Ausführung zu liefern, konnte sich die Firma Brogli & Co. AG eine führende Position auf ihrem Gebiete in der ganzen Welt erarbeiten. Der Name Brogli steht bei allen Fachleuten der ganzen Welt für Schweizer Qualität und Präzision. Die Firma ist deshalb auf einen qualifizierten Mitarbeiterstab angewiesen und sucht auch immer wieder neue Fachleute in den Fabrikationsstätten wie: Dreher, Monteure, Schlosser etc. **Leserdienst 55**

## Die beste Mischung CHEMCOL-Mischer für Labor und Produktion



### CHEMIECOLOR HKE

Abt. Maschinen Tel. 01-715 21 21  
Seestr. 42 Telex 52194 cckil ch  
8802 Kilchberg

**Leserdienst 52**



Die Maschinenmontage: Hier werden die Maschinen und Anlagen zusammengebaut und getestet. Ein sehr präzises und sauberes Arbeiten ist erforderlich.

## Berichte, Informationen

### Schenkung für ETH-Forschung

Die wissenschaftliche Forschung der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich wird während der nächsten fünf Jahre insgesamt 2,5 Millionen Franken aus einem privaten Fonds erhalten.

Die jährlichen Beiträge von 500000 Franken aus dem nach dem Stifter benannten *Branco Weiss-Fonds* sollen für wissenschaftliche Forschung und Entwicklungsprojekte verwendet werden, die praxisnah und anwendungsorientiert sind. Die Forschungsergebnisse sollen ferner nach dem Willen des Stifters direkt der schweizerischen Wirtschaft zugeführt werden.

Nach Angabe des Stifters soll damit auch sein Dank an seine ehemalige Ausbildungsstätte ausgedrückt werden.

Die grosszügige Schenkung ermöglicht es der ETH, zusätzlich zu ihrer sehr aktiven Forschungstätigkeit gezielt auch finanziell risikoreiche Forschungsarbeiten anzupacken, die aus vorhandenen, methodischen Grundlagenwissen neuartige, wirtschaftlich einsetzbare Ergebnisse wie z. B. Prototypen von Instrumenten, erwarten lassen.

### Zehn Jahre Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften

Vorbildliche wissenschaftliche Zusammenarbeit zwischen West und Ost

Am 3. Juli 1980 besteht die «Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften» zehn Jahre. An der Gründungsversammlung in Prag hatten 17 chemische Gesellschaften teilgenommen. Heute gehören ihr 30 Gesellschaften aus 24 west- und osteuropäischen Ländern an. Die Parität zwischen West und Ost kommt auch darin zum Ausdruck, dass es zwei Sekretariate gibt: eines bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) in Frankfurt, geleitet von deren Hauptgeschäftsführer Dr. Wolfgang Fritsche, das andere beim Verein Ungarischer Chemiker in Budapest.

Zur Erinnerung an das 10jährige Bestehen der Föderation wurde eine FECS-Lecture-ship eingerichtet. Sie soll künftig in jedem Jahr auf Einladung einer Mitgliedsgesellschaft der Föderation von einem prominenten europäischen Chemiker gehalten werden. Die erste dieser Vorlesungen hielt jetzt auf Einladung der Gesellschaft Deutscher Chemiker der Nobelpreissträger Professor Sir *Derek Barton* vor vollem Hörsaal in Frankfurt.

Die Gründung der Föderation ging auf eine Initiative Mitte der 60er Jahre zurück. Ein siebenköpfiges Komitee, vorwiegend Geschäftsführer chemischer Gesellschaften, erarbeitete die organisatorische Basis. In den zehn Jahren ihres Bestehens hat die Föderation sich zur Zufriedenheit ihrer

Mitglieder entwickelt und ein breites Spektrum von Tätigkeiten entfaltet.

Leitungsgremien der Föderation sind die Vollversammlung, das Exekutivkomitee und der wissenschaftliche Beirat.

Die Föderation hat zu einer besseren Zusammenarbeit der Chemiker in Europa, zu einem intensiveren Informations- und Meinungsaustausch und zur Festigung des Ansehens der europäischen Chemie beigetragen. Sie hat einen festen Platz unter den internationalen Gremien, die sich mit Chemie befassen, und erfreut sich einer hohen und weltweiten Wertschätzung. Insbesondere unterhält die Föderation gute Beziehungen zur Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) und zur UNESCO, mit denen sie auch einige gemeinsame Projekte bearbeitet.

Während der vergangenen zehn Jahre haben die Föderation oder ihre Arbeitsgruppen eine Anzahl Konferenzen und Symposien vorbereitet. Damit hat die Föderation die Schirmherrschaft über mehrere hervorragende nationale und internationale Veranstaltungen, die von Mitgliedsgesellschaften organisiert wurden, übernommen. Schliesslich hat die Föderation eine Reihe von FEChem-Konferenzen vorbereitet, die sich mit sehr speziellen Themen der Chemie befassen und einer begrenzten Zahl von Spezialisten zur Teilnahme offen stehen.

Alle diese Veranstaltungen trugen zu einer besseren Verbreitung des Wissens über neue wissenschaftliche Entwicklungen unter den europäischen Chemikern bei.

GDCh

### Eine Datenbank für die schweizerische Kunststoff-Industrie

Am 8. Mai beging der Verband Kunststoff verarbeitender Industriebetriebe der Schweiz das Jubiläum seines 20jährigen Bestehens im Rahmen seiner diesjährigen ordentlichen Generalversammlung in Luzern. Bei dieser Gelegenheit präsentierte er im Sinne einer Jubiläumsgabe seine neue «Kunststoff-Datenbank» als Informationszentrum für die Öffentlichkeit.

Die Datenbank wird von der Kunststoff-Zentrale, einer Abteilung des Verbandssekretariates, betrieben. Sie ermöglicht die Speicherung von mehr als 15000 Produkten der Kunststoffindustrie nach Schlagwort, Material, Einsatzart und weiteren Spezifikationen. Es ist nicht zu erwarten, dass diese Speicherkapazität innert absehbarer Zeit ausgenutzt wird. Sollte dies der Fall sein, so kann die Konfiguration problemlos auf die doppelte Kapazität erweitert werden.

Hauptaufgabe der Datenbank ist die Dienstleistung am Kunden, – an Handel, Industrie und privaten Abnehmern. Wer

ein Produkt sucht und sich telefonisch oder schriftlich an die Datenbank wendet, erhält umgehend eine Liste möglicher Lieferanten oder Auskunftsstellen. Für die Fachwelt von Interesse ist, dass die Datenbank gleichzeitig statistischen Auswertungen und der Erfassung der Fachliteratur dienstbar gemacht werden kann.

Der Verband Kunststoff verarbeitender Industriebetriebe der Schweiz ist überzeugt, mit dieser neuen Anlage der Öffentlichkeit eine wesentliche Dienstleistung anzubieten. Sie erfolgt im Rahmen der vom Verband betreuten Öffentlichkeitsarbeit kostenlos.

Die Kunststoff-Datenbank ist erreichbar über Telefon 01/361 98 00 oder Adresse: Turnerstrasse 10, 8006 Zürich.

### Hoechst stellt ein hochwirksames Antibiotikum vor

Infektionen der Atemwege, der Harnwege, der Hirnhäute, allgemeine Blutvergiftungen oder Septikämien sind auch heute noch sehr gefährliche Erkrankungen. Und es ist ganz erstaunlich in der Todesursachenstatistik feststellen zu müssen, dass derartige Infektionen als Todesursache in den letzten Jahren nicht weniger geworden sind. Deshalb ist es verständlich, dass die Suche nach neuen Antibiotika fieberhaft weitergeht. Einen grossen Erfolg konnte die Hoechst AG verzeichnen: mit dem neuen Antibiotikum *Claforan* (halbsynthetisches Cephalosporinderivat) ist es gelungen, ein Präparat mit hervorstechenden Eigenschaften zu entwickeln. In der weltweit durchgeführten Prüfung an über 2500 Patienten mit bakteriellen Infektionen durch ganz unterschiedliche Erreger hat sich gezeigt, dass *Claforan* in der Lage ist, Erkrankungen zu heilen, die vorher vergeblich behandelt worden waren. Das gilt nicht nur für Lungenentzündungen oder Bronchitiden, sondern genauso für häufig langdauernde Infektionen der Harnwege. *Claforan* erwies sich als hochwirksam und für die Nieren unschädlich.

Ganz überraschend waren die Heilungen von Kindern und Neugeborenen mit Hirnhautentzündungen. Man hat bis dahin nicht geglaubt, dass Cephalosporine aus dem Blut in die Hirn-Rückenmarksflüssigkeit, den Liquor übertreten. Da *Claforan* dazu in der Lage ist, kann es die Erreger unmittelbar treffen und ausschalten. Seine Überlegenheit hat *Claforan* auch bei der Behandlung der Gonorrhoe, des Trippers bewiesen. Es sollte allerdings nur bei den Formen angewendet werden, die durch penicillinresistente Erreger hervorgerufen wurden.

Schliesslich ist noch auf die ausserordentlich niedrige Zahl an Nebenwirkungen hinzuweisen, denn weniger als fünf Prozent

und, davon wieder rund die Hälfte harmlose Hauterscheinungen, sind schon bemerkenswert. Einer der Gründe für die Wirksamkeit auch gegenüber resistenten Keimen liegt in der Festigkeit des Claforan gegenüber den aktivitätszerstörenden Bakterienprodukten, den Beta-Laktamasen genannten Enzymen. Ausserdem scheint Claforan viel besser in die Bakterien einzudringen als andere Präparate. Nimmt man alles in allem, dann konnten den Ärzten mit der Ausbietung von Claforan ein ausserordentlich wirksames Medikament zur Behandlung bakterieller Infektionen zur Verfügung gestellt werden.

### Therapeutische Wirkung auf Karies

Frühe Stadien von Zahnkaries bei Albino-Ratten, die durch direkten Kontakt mit Zucker entstehen, können massgeblich zurückgebildet werden durch eine mit Xylit angereicherte Stärkemehldiät. Zusätzlich sind solche «remineralisierte» Zähne gegen weiteren Zahnzerfall resistenter als zuvor. Eine Stärkemehldiät ohne Zugabe von Xylit hatte unter denselben Versuchsbedingungen keinen nennenswerten Einfluss auf die Karies. Eine fortgesetzte Xylit-Stärkemehldiät hingegen führte zu einem konstanten Rückgang der Karies. Zurückgeführt wird dieser kariesmindernde Effekt einerseits auf die Erhöhung des Speichel-

flusses und andererseits auf das sofortige Ansteigen des PH-Wertes beim Eintritt von Xylit in die Mundhöhle. Diese beiden Veränderungen in der Mundhöhle regen den Remineralisations-Vorgang an. Xylit ist unter diesen Voraussetzungen also nicht nur ein milder, nichtkariogener Zuckeraustauschstoff, sondern er übt darüberhinaus eine therapeutische Wirkung auf Zahnkaries aus.

Dies sind die wichtigsten Erkenntnisse einer Studie der britischen Forscher *S. A. Leach* und *J. Appleton* (University of Liverpool) und *R. M. Green* (Welsh National School of Medicine, Cardiff). Sie bestätigen damit die 1975 von Scheinin und Mäkinen in Turku (Finnland) erarbeiteten Resultate, wonach vollständiger Ersatz von Zucker durch Xylit bei der Nahrung des Menschen eine Reduktion der Karies um über 80 Prozent herbeiführt und dass teilweiser Ersatz in Form von mit Xylit gesüßten Kaugummis zwischen den Mahlzeiten ebenfalls eine deutliche Kariesreduktion bewirkt.

### SURFACE Fachmesse für Oberflächenbehandlung verschoben auf 1982

Die Fachmesse für Oberflächenbehandlung SURFACE, erstmals 1966 in Basel veranstaltet, wurde im 3-Jahresturnus bisher fünf

Mal in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel durchgeführt.

Die letzte Veranstaltung fand im Jahre 1978 gleichzeitig mit der ILMAC, Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Messtechnik und Automatik in der Chemie statt. Die Wiederholung dieser beiden Fachmessen war ursprünglich für die Zeit vom 29. September bis 2. Oktober 1981 vorgesehen.

Die Häufung von Veranstaltungen im Jahre 1981 mit ähnlichem Angebot und Charakter wie die SURFACE hat das Messekomitee bewegt, die Fachmesse SURFACE nach gründlicher Überprüfung und im Interesse der Aussteller auf den 21. bis 24. September 1982 zu verschieben. Gleichzeitig soll der Rahmen und das Angebot der SURFACE erweitert und auf die in der Oberflächentechnik tätigen Anwendungs- und Lohnbetriebe ausgedehnt werden. Damit sollen breitere Besucherkreise angesprochen und ihnen die Möglichkeit geboten werden, sich über das vollständige Spektrum der Oberflächentechnologie mit ihren neuesten Verfahren und Techniken informieren und Probleme in Fertigung und Veredelung mit den Fachleuten diskutieren zu können.

Die ILMAC 81 wird von dieser Verschiebung nicht berührt und wie geplant vom 29. September bis 2. Oktober 1981 stattfinden.

## Chemie-Wirtschaft

### Perkin-Elmer meldet Rekordumsätze und Rekordgewinne

Die Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, Connecticut, USA, Herstellerin wissenschaftlicher Instrumente, gibt für das am 31. Juli abgeschlossene Geschäftsjahr neue Rekordumsätze und Rekordgewinne bekannt. Die Zunahme gegenüber dem Vorjahr beträgt 36%.

Der Umsatz belief sich auf \$996,1 Millionen. Im Vorjahr waren es \$733 Millionen. Der Reingewinn erhöhte sich von \$50,3 Millionen im Vorjahr auf \$68,2 Millionen. Dieser Reingewinn beträgt pro Aktie \$3,34 gegenüber \$2,53 im Vorjahr.

Das Geschäftsjahr 1980 war das 24ste aufeinanderfolgende Jahr, in denen Perkin-Elmer höhere Umsätze und Gewinne bekanntgeben konnte.

Der Umsatz des vierten Quartals bezifferte sich auf \$281 Millionen, was gegenüber \$214,6 Millionen im vierten Quartal des Vorjahres einen Zuwachs von 31% bedeutet. Der Nettogewinn des vierten Quartals von \$20 Millionen entspricht gegenüber derselben Berichtsperiode des Vorjahres einem Zuwachs von 29%, was pro Aktie einen Betrag von 95 Cents ausmacht. Im Vorjahr waren es 77 Cents pro Aktie.

Der Präsident Herr Robert H. Sorensen erwähnte, dass alle fünf Geschäftszweige zum Erfolgsergebnis beitrugen. «Jeder Geschäftszweig», sagte er, «konnte Rekordumsätze und Rekordgewinne verzeichnen.» Perkin-Elmer ist eine multinationale Gesellschaft, die auf den verschiedensten technischen Gebieten Geräte entwickelt und herstellt, wie analytische Geräte, elektrooptische Systeme, Minicomputer-Systeme, Peripheriegeräte, Flammenspritzausrüstungen und -Materialien, Luftfahrts-Instrumentierungen und Raumfahrts-Systeme.

### Ciba-Geigy erwirbt die Mettler Unternehmungen

Die Mettler Unternehmungen mit Hauptsitz in Greifensee (ZH) werden Bestandteil des Ciba-Geigy-Konzerns. Der bisherige Alleineigentümer, Dr. h. c. *Erhard Mettler*, hat in der Absicht, das organisatorische Problem seiner Nachfolge zu lösen und die Zukunft der florierenden und chancenreichen Mettler Gruppe und ihrer Mitarbeiter zu sichern, sein Unternehmen der Ciba-Geigy AG verkauft. Diese wird die Firma unter ihrem bisherigen Namen und unter der Leitung ihres bisherigen Delegierten

und Direktionspräsidenten Dr. *Werner Fuchs* weiterführen. Dr. E. Mettler wird weiterhin dem Verwaltungsrat angehören. Mitarbeiter und Behörden im In- und Ausland sind darüber informiert worden.

Das 1945 gegründete Unternehmen beschäftigt sich heute mit der Entwicklung, Produktion und dem Verkauf von elektronischen Analysen- und Präzisionswaagen, elektronischen Stückzahl- und Kontrollwägenanlagen sowie Labormessinstrumenten. Die schweizerischen Produktionsstätten liegen in Stäfa (ZH), Uznach (SG) und Egg (ZH). Mit zur Gruppe gehören auch Vertriebs- und Produktionsgesellschaften in der Bundesrepublik, in Frankreich, Holland, Italien und in den USA. Der konsolidierte Umsatz der Mettler Gruppe betrug 1979 rund 240 Mio Schweizerfranken. Die Zahl der Mitarbeiter beläuft sich gegenwärtig auf 2200 Personen, davon ist etwa die Hälfte in der Schweiz beschäftigt.

Für die Ciba-Geigy bedeutet der Erwerb der Mettler Unternehmungen die Möglichkeit, ihr Engagement im relativ jungen und entwicklungsfähigen Elektronik-Sektor zu verstärken. Gegenwärtig ist die Firma durch die Gretag-/CX-Gruppe vor allem im Photofinishing und in der Nachrichtentechnik tätig.

# Forschung, Wissenschaft

## Die Suche nach den sogenannten Estern der Knallsäure\*

Dietrich Moderhack

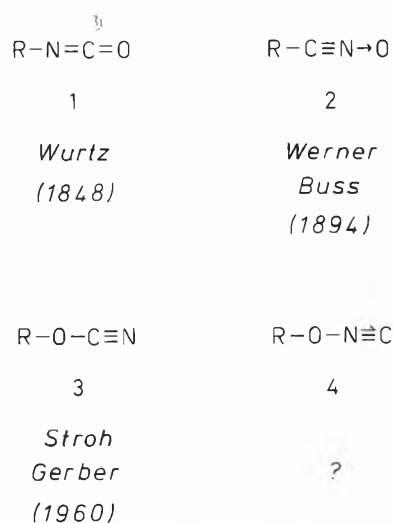
Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität, Beethovenstrasse 55, D-3300 Braunschweig

### Abstract

The preparation of the so-called esters of fulminic acid (R-ONC)—a yet unknown class of compounds—has been an intriguing problem to chemists for nearly a century. This review article draws an integral picture of the various approaches which have been attempted to prepare and isolate a substance of this nature. The methods investigated originate in isonitrile chemistry; they include alkylation of inorganic fulminates, dichlorocarbene reaction (*Hofmann's* "carbylamine reaction") with O-alkylhydroxylamines, dehydrohalogenation of O-alkylformohydroximoyl halides (also dehydration of alkyl formohydroxamates), nucleophilic attack on O-alkyl-2-oxoalkanecarbohydroximoyl chlorides, and finally flash pyrolyses of 4-alkoximino- and 4-aryloximino-5(4*H*)-isoxazolones.

### Einleitung

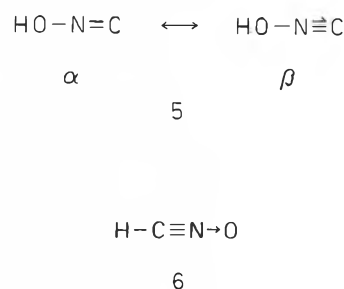
Im Gegensatz zu den seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannten Isocyansäureestern (1), den kurz vor 1900 entdeckten Nitriloxiden (2) und den inzwischen zwanzig Jahre alten Cyansäureestern (3) – Stoffklassen mit einer ausgedehnten Chemie [1–3] – kennen wir die strukturisomeren Titelverbindungen des Typs 4 bisher nicht (Schema 1).



### Schema 1

Der vorliegende Aufsatz befasst sich mit den in der Literatur geschilderten Versuchen, Vertreter der fragli-

chen Reihe 4 zu isolieren<sup>1</sup>. Die mit Rücksicht auf die Nomenklatur von 1 und 3 nicht konsequent erscheinende Bezeichnung «Knallsäureester» für 4<sup>2</sup> wie auch der IUPAC-Klassenname «Fulminat» für Verbindungen mit der einwertigen Funktion –ONC [4] sind historisch bedingt: beide Termini entstammen einer Zeit, als man die Knallsäure, fussend auf den Arbeiten von *Nef* [5] und nicht zuletzt deren Würdigung durch *Wieland* [6], irrtümlicherweise als Oxim des Kohlenstoffmonoxids (5) ansah. Der Vergleich mit den Nitriloxiden (2) und insbesondere die Unvereinbarkeit des IR-Spektrums [7] der gasförmigen Substanz mit Formel 5 führten erst relativ spät (Mitte der 60er Jahre) zur Aufgabe von 5, und zwar zugunsten der Formonitriloxid-, d. h. Blausäureoxidstruktur 6<sup>3</sup> (Schema 2) [8]. Knallsäureester aus heutiger Sicht sind demnach identisch mit Nitriloxiden (2), während die gesuchten



### Schema 2

Verbindungen 4 vielmehr Abkömmlinge der (ebenfalls unbekannt) Isoform 5 [10] darstellen und deshalb richtiger Isoknallsäureester oder kurz Isofulminate genannt werden. *Nef* [5] hat diese Stoffklasse (von der Struktur her) als erster klar ins Auge gefasst und sie zugleich in die Nähe der rund drei Jahrzehnte vorher entdeckten Isonitrile gerückt.

<sup>1</sup> Siehe hierzu auch die Kurzübersicht in Lit. [2b], dort S.40f. und S.54.

<sup>2</sup> In der älteren Literatur auch «Knallsäureäther» und «Carbyloximäther» genannt.

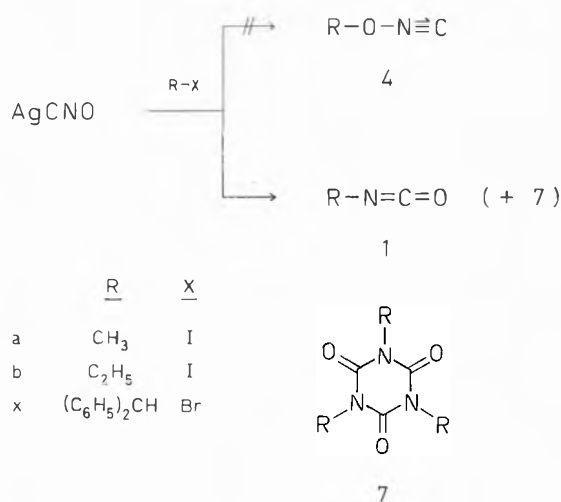
<sup>3</sup> Hierzu «passen» die physiologischen Eigenschaften: kein Isonitril-, sondern intensiver Blausäuregeruch bei vergleichbarer Toxizität [9].

\* Eingegangen am 8. September 1980.

## 1. Alkylierung von Knallsäure

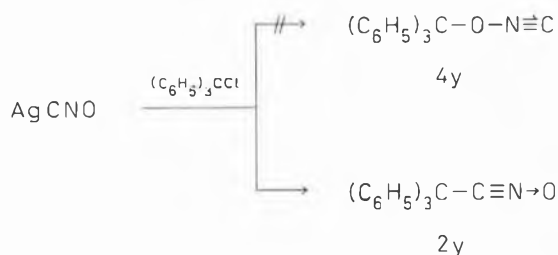
### a. Schwermetallfulminate und Natriumfulminat

Während die freie, nicht explosive (!) Knallsäure (6), deren Acidität die der Blausäure um mindestens 4 Zehnerpotenzen übertrifft [7b, 11], mit Diazoalkanen wohl noch nicht zur Reaktion gebracht worden ist, haben wir Kenntnis von wiederholten Versuchen, bei Silber- wie auch Quecksilberfulminat [12] das Metall durch Alkylgruppen zu ersetzen. Solche Experimente fanden zum Teil schon statt, bevor überhaupt feststand, dass Knallsäure eine  $C_1$ -Verbindung ist, von einer gezielten Suche nach den Estern des Typs 4 also die Rede sein kann. Nachdem erste Bemühungen in der gewünschten Richtung offenbar nicht zur Isolierung einer definierten organischen Substanz geführt hatten [13–15], erhielt *Calmels* [16] bei der Einwirkung von Methyl- bzw. Ethyliodid auf Silberfulminat als auffälligstes Produkt jeweils ein stechend riechendes Öl. Eine auf die Verwendung des zweiten Halogenids beschränkte Nacharbeitung durch *Nef* [5] machte deutlich, dass überwiegend Isocyanat (1) und dessen Trimeres, Isocyanurat (7), entstanden waren (Schema 3).



Schema 3

Daneben bestätigte *Nef* das Auftreten eines von *Calmels* wahrgenommenen Isonitrilgeruchs, glaubte jedoch nicht wie jener an das Vorliegen von Ethylisocyanid, sondern machte für den Geruch das «Äthylcarbyloxim» (4b) verantwortlich. Zugleich stellte er freilich fest, dass sich «von der nach Isonitrilen riechenden



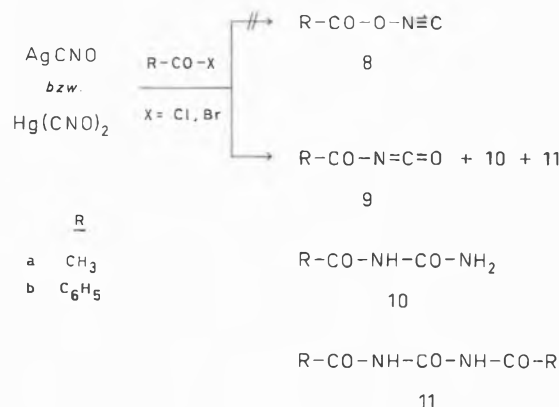
Schema 4

Substanz» im Gegensatz zu den Verbindungen 1b und 7b nur «sehr wenig» gebildet hatte.

Etwa vier Jahrzehnte später setzten *Wieland* und *Höchtlen* [17] Silberfulminat mit Benzhydrylbromid um und erhielten (als einziges Produkt) gleichfalls Isocyanat (1x)<sup>4</sup>. Die Autoren hatten jedoch weniger in der Absicht gehandelt, den Verbindungstyp 4 herzustellen, als vielmehr zu prüfen, ob ihre frühere Beobachtung, dass die Reaktion von Silberfulminat mit Tritylchlorid zum Nitriloxid 2y und nicht zum gesuchten Isofulminat 4y führt (Schema 4) [20], verallgemeinerungsfähig sei<sup>5</sup>.

Alkylierungen des ambidenten Fulminat-Ions,  $\text{CNO}^-$ , wie es etwa im Natriumfulminat vorliegt [22], finden schon in der älteren Literatur Erwähnung. Bei der Aufarbeitung eines orientierenden Ansatzes mit Kaliumethylsulfat war intensiver Isonitrilgeruch festgestellt worden, ohne dass dieser Notiz weitere Angaben folgten [13]. Demgegenüber ein gezielter Versuch, den Typ 4 zu synthetisieren, ist die nach Veröffentlichung von *Nefs* Knallsäureformel 5a [5] durchgeführte Reaktion von Natriumfulminat mit Dimethylsulfat [23]. Hierbei wurde in niedriger Ausbeute eine explosive kristalline Verbindung vom Schmp. 149° gefunden,

<sup>4</sup> Über Isonitrilgeruch wird in diesem Fall keine Angabe gemacht. – Der hier und weiter oben geschilderten Isocyanatbildung an die Seite zu stellen ist übrigens das Ergebnis der Einwirkung von *Acy*lhalogeniden auf Schwermetallfulminate: es wurden dabei nicht *Acy*loxyisocyanide, d. h. die «gemischten» Anhydride des Typs 8 erhalten, sondern im wesentlichen *Acy*lisocyanate (9) und/oder davon abgeleitete Harnstoffe wie 10 und 11, und zwar sowohl bei der Behandlung von Quecksilberfulminat mit Acetylchlorid [18] und Benzoylchlorid [19] wie auch bei der Umsetzung von Silberfulminat mit Benzoylbromid [17]. Hierbei lieferte Acetylchlorid ausser wenig Isocyanat, die als Ethylurethan charakterisiert wurde, nebeneinander 9a, 10a und 11a, während die beiden Benzoylhalogenide nur den symmetrischen Harnstoff 11b ergaben.

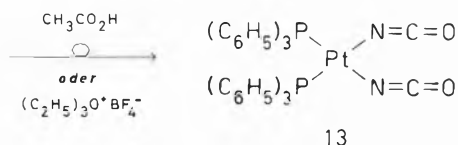
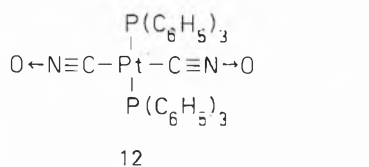


<sup>5</sup> Diese in Lit. [20] beschriebene Reaktion ist vermutlich das einzige bekannte Beispiel für die gelungene Nitriloxidsynthese durch Alkylierung eines Fulminats. Der auf das gleiche Ziel gerichtete Versuch einer *Ary*lierung von Silberfulminat mit Pikrylchlorid, in neuerer Zeit von *Grundmann* und *Frommelt* [21] unternommen, scheiterte bereits an der völligen Reaktions-trägheit des Ausgangsgemisches.

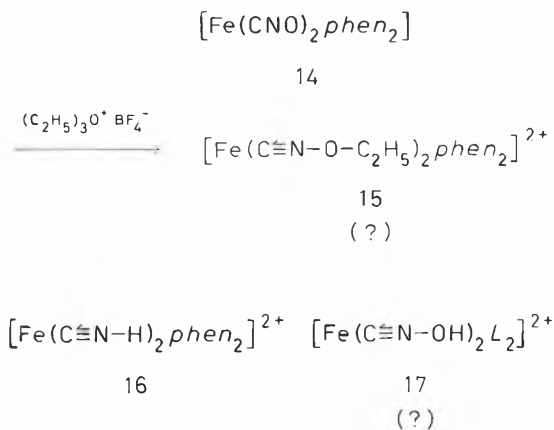
die zwar die Elementarzusammensetzung des Esters **4a** aufweist, jedoch dessen dreifaches Molekulargewicht besitzt. Analog verlief die Umsetzung mit Diethylsulfat, in beiden Fällen übrigens unter Entwicklung von Isonitrilgeruch. Die Struktur der Festprodukte harrt noch der Klärung.

#### b. Fulminato-Komplexe

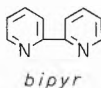
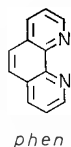
Beck hat im Rahmen seiner umfangreichen Arbeiten zur Chemie des koordinierten Fulminato-Liganden [24] versucht, Isoknallsäure (**5**) und ebenso ihre Ester (**4**) am Platin zu stabilisieren [10a]. Nach Behandlung des (in Chloroform gelösten) Komplexes **12** mit Essigsäure sowie mit Triethylxonium-tetrafluorborat wurde nicht die am Sauerstoff protonierte bzw. ethylierte Verbindung gefasst, sondern als Ergebnis einer leicht eintretenden Isomerisierung des Fulminato-Liganden in beiden Fällen der Isocyanato-Komplex **13** (Schema 5). Dieser Befund stellt im übrigen die Richtigkeit der in Lit. [2b]<sup>6</sup> enthaltenen, nicht näher belegten Angabe über die Bildung des Komplexes **15** durch Alkylierung



Schema 5



L = phen,  
bipyr



Schema 6

<sup>6</sup> Dort S. 41.

von **14** nachhaltig in Frage (Schema 6). Bemerkenswert erscheint ferner, dass die protonierte Form von **12** nicht nachzuweisen war. Die Feststellung, der zufolge ein komplexes Ion wie **16** (mit Hydrogenisocyanid als Liganden) in saurer Lösung vorliegt [25], hatte Beck bewogen, an die Existenz auch von **17** zu glauben [26]. Diese Annahme hat sich jedoch experimentell wohl nicht bestätigen lassen.

Bei einer Rückschau auf die in diesem Kapitel beschriebenen Befunde verdient zweierlei festgehalten zu werden:

a. Anders als bei Silbercyanid erfolgt bei Silberfulminat in erheblichem Umfang, wenn nicht sogar ausschliesslich, C-Substitution. Dies zeigt die Bildung des Nitriloxids **2y**.

b. Zieht man in Betracht, dass Nitriloxide (**2**) zu Isocyanaten (**1**) umgelagert werden können [27], ist nicht ausgeschlossen, dass auch dort, wo bei Alkylierungen (und Acylierungen) der Schwermetallfulminate Isocyanate (**1, 9**) bzw. Harnstoffe (**10, 11**) isoliert worden sind, zunächst eine Substitution am Kohlenstoff stattfindet. Doch erfordert die Aufstellung von Regeln zur Alkylierung von Metallfulminaten noch eingehende Untersuchungen an Alkalifulminaten. Dies haben bereits Grundmann und Grünanger in ihrer Monographie [2b] betont<sup>7</sup>.

## 2. Die Hofmannsche Isonitril-Reaktion mit O-Alkyhydroxylaminen

Nachdem erste Alkylierungsversuche am Silberfulminat nicht das gewünschte Resultat (**4**) gebracht hatten [5, 16], erschien zunächst Nef die Isonitril-Reaktion nach Hofmann aussichtsreich. In der Tat reagierte ein Gemisch von O-Benzylhydroxylamin (**18c**), Chloroform und alkoholischer Kalilauge äusserst heftig unter Entwicklung von starkem Isonitrilgeruch [5]. Die Aufarbeitung liess indessen erkennen, dass der hierfür in Frage kommende Stoff **4c** «nur in ganz geringer Menge entstanden» war; rund 70% des eingesetzten Hydroxylamins **18c** wurden unverändert zurückgewonnen. Dies veranlasste wenig später Nefs Mitarbeiter Biddle, den Versuch unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Ausbeuten an Isonitril bei Verwendung von festem Alkalihydroxid allgemein steigen, zu wiederholen [28]. Als Produkte wurden diesmal neben nur 10% **18c** Benzylalkohol und Dibenzylether gefunden, jedoch war das nach Isonitril riechende Material wiederum nur in so geringer Menge gebildet worden, dass seine Identifizierung mit den Methoden der damaligen Zeit nicht gelang.

Scheidet demnach die vorliegende Methode als präparativer Zugang zu **4** aus, kann sie zur analytischen Erkennung der Funktion  $-\text{ONH}_2$  wohl eher herangezogen werden: ausser von dem durch Biddle noch ge-

<sup>7</sup> Dort S. 64.

testeten O-Methylhydroxylamin (**18a**) [29] ist von O-(2-Hydroxyethyl)hydroxylamin [30] eine positive Isonitril-Reaktion berichtet worden.

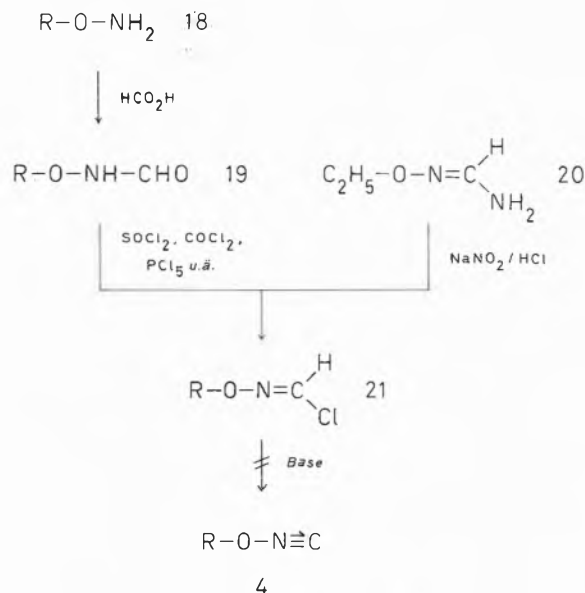
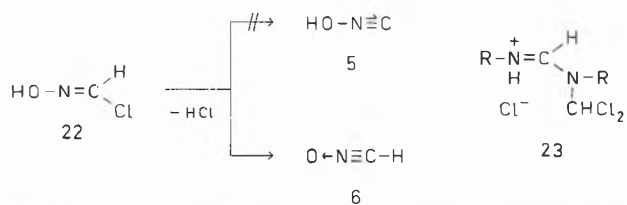
### 3. Versuche zur $\alpha$ -Eliminierung von Hydrogenchlorid bei O-Alkylformohydroximoylchloriden

Anstöße, O-alkylierte Formohydroximoylchloride (**21**) zu untersuchen, welche ja Zwischenstufen der Hofmann-Reaktion mit **18** sind, gingen unzweifelhaft von *Nef* aus, dem bei der Behandlung des aus N-Ethoxyformamidin (**20**) erhaltenen Vertreters **21b** mit konz. Alkalilauge starker Isonitrilgeruch aufgefallen war [5]. Als entscheidendes Ergebnis sowohl seines eigenen, nicht weiter verfolgten Versuchs als auch der bald darauf von *Biddle* durchgeführten Experimente mit den aus den entsprechenden Formohydroxamsäureestern **19** bereiteten Verbindungen **21a** [29, 31] und **21c** [28] muss freilich die überraschende Feststellung einer beträchtlichen Reaktionsträgheit gelten: im Gegensatz zur Knallsäure-Vorstufe Formohydroximoylchlorid (**22**), welche bemerkenswert leicht Hydrogenchlorid abspaltet, gelang dies bei den O-substituierten Chloriden **21** in keinem Fall (Schema 7). So fand *Biddle* die Verbindung **21c** gegenüber verd. Alkalien beständig und sprach darauf vom «merkwürdigen Einfluss» des Ersatzes des O-ständigen Wasserstoffs in **22** durch Alkylgruppen<sup>8</sup>.

Erst alkoholisches Natriummethoxid oder festes Kaliumhydroxid bewirken bei den Chloriden **21** eine Reaktion, bei der es allerdings, ohne dass Isonitrilgeruch aufzutreten braucht, zur Spaltung der O-N-Bindung kommt (bei **21c** wurden Benzylalkohol neben Dibenzylether und Ammoniak [28], bei **21a** Oxal-bis(imidsäuremethylester) und Cyanofornimidsäure-methylester ne-

<sup>8</sup> Der Autor konnte seinerzeit noch nicht wissen, dass die leichte Abspaltung von Hydrogenchlorid bei **22** keine 1,1-Eliminierung darstellt, sondern eine 1,3-Eliminierung. Die ebenso glatt verlaufenden Additionen an der freien Knallsäure (6) werden mit Hilfe von *Huisgens* Konzept der 1,3-dipolaren Reaktivität von Nitriloxiden (2) [32] als der umgekehrte Vorgang verstanden.

An dieser Stelle sei vergleichshalber auch in Erinnerung gebracht, dass Verbindungen mit der Struktur  $R-N=CH-Cl$ , d.h. Formimidoylchloride, so reaktiv sind, dass sie bereits während ihrer Herstellung aus den betreffenden Formamiden und anorganischem Säurechlorid (in Abwesenheit von Basen) mit den noch nicht vom Säurechlorid erfassten Amidmolekeln sofort weiterreagieren. Dies führt zu dem in vielen Fällen isolierbaren Amidiniumsalz **23** [33], das übrigens auch bei der Addition von trockenem Hydrogenchlorid an Isonitrile wie an wasserfreie Blausäure ( $R = H$ ) entsteht.

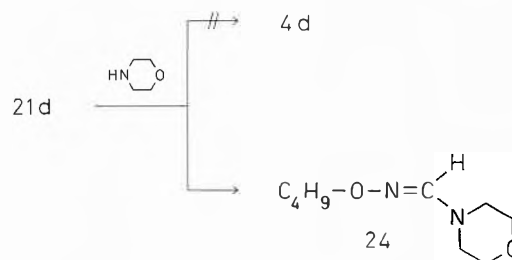


R		R	
a	CH <sub>3</sub>	e	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	f	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
c	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	g	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
d	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		

Schema 7

ben Kaliumcyanid, -cyanat und -oxalat gefunden [31]). Angesichts dieser Befunde bezweifelte *Biddle* schliesslich, dass es gelingen werde, die Ester **4** durch so energische Methoden wie die zur Abspaltung von Hydrogenchlorid aus **21** versuchten zu synthetisieren; es sei denn, die Tendenz zum Zerfall der Molekeln könne, wie er sich ausdrückt, bedeutend verringert werden [28].

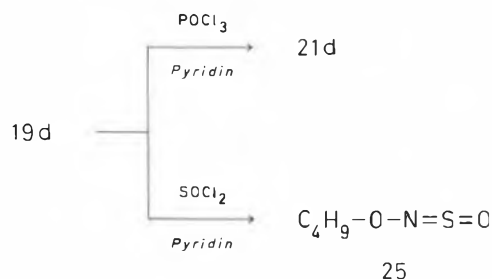
Sechs Jahrzehnte später griff man das Problem der Dehydrochlorierung von **21** noch einmal auf: *Schultze*, aus dem Arbeitskreis von *Bredereck*, startete im Rahmen seiner Dissertation [34] eine eingehende Untersuchung des Vertreters **21d**. Da inzwischen von anderer Seite die Wasserabspaltung bei N-monosubstituierten Formamiden durch gleichzeitige (!)<sup>9</sup> Einwirkung von Acylierungsreagenzien und tertiären Aminen zur wichtigsten Isonitrilsynthese entwickelt worden war [35],



Schema 8

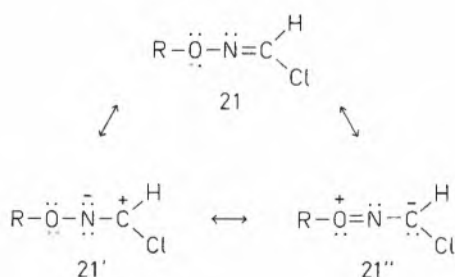
<sup>9</sup> Vgl. Anmerkung <sup>8</sup>.

sollte einem solchen Verfahren auch der Formohydroxamsäureester **19d** unterworfen werden. Folgendes stellte sich heraus: parallel zu den früheren Beobachtungen von *Biddle* greifen sowohl Triethylamin als auch Pyridin das Chlorid **21d** nicht an. Dagegen kommt es bei der Einwirkung der sekundären Base Morpholin in langsamer Reaktion zur Substitution des Chlors (**24**) (Schema 8). Da der entscheidende Schritt **21d** → **4d** nicht abläuft, verwundert es wenig, dass der geplante Eintopfansatz mit **19d** und Phosphor(V)-oxidchlorid/Pyridin nur bis zur Stufe **21d** führte<sup>10</sup>. Wurde demgegenüber mit Thionylchlorid/Pyridin gearbeitet, erhielt man in 76%iger Ausbeute N-Sulfinyl-O-butylhydroxylamin (**25**) (Schema 9)<sup>11</sup>.



Schema 9

Die unerwartet hohe Stabilität des Verbindungstyps **21** ist in jüngster Zeit auch *Stowell* und *Christenson* [36] aufgefallen; die Autoren hatten die O-tert-alkylsubstituierten Chloride **21e-g** (Schema 7) sowie die betreffenden Bromide (Br statt Cl) in Händen<sup>12</sup>. Als Erklärung der Reaktionsträgheit diente die Grenzstruktur **21'**, welche zeigt, dass der Sauerstoff dem polarisierenden Effekt des Stickstoffs (**21'**) entgegenwirkt



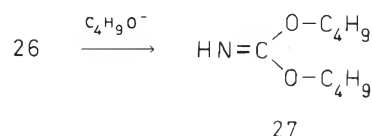
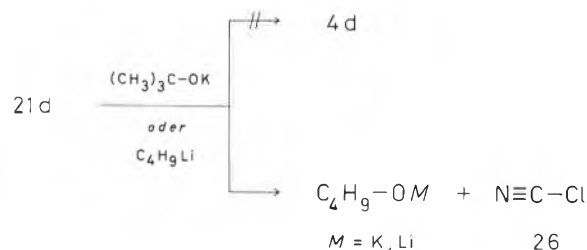
Schema 10

<sup>10</sup> Siehe hierzu auch das Verhalten der Ester **19e-g** gegenüber Phosgen/Triethylamin [36]; neben den Chloriden **21** trat in geringer Menge eine unbeständige Verbindung mit einer IR-Absorption bei 2240 cm<sup>-1</sup> auf. Dass diese, wie die Autoren vorschlagen, von **4** herrührt, ist angesichts der um 2090 cm<sup>-1</sup> schwankenden Bande von Amidinen der Isoknallsäure, R<sub>2</sub>N-N=C [37], unwahrscheinlich. – Bei einem eigenen Ansatz mit **19d** und Phosgen/Triethylamin wurden u. a. Isonitrilgeruch und eine schwache Absorption bei etwa 2160 cm<sup>-1</sup> beobachtet [D.M., unveröffentlicht].

<sup>11</sup> N-Sulfinylamine sind neuerdings als Quelle für klassische Isonitrile empfohlen worden [38], die Herstellungsmethode besteht in der Einwirkung von Chloroform und festem Kaliumhydroxid in Gegenwart eines Kronenethers. Die eventuelle Übertragung dieses Verfahrens auf den vorliegenden Fall (**25**) hat allerdings wohl wenig Aussicht auf Erfolg.

(Schema 10). Dadurch ist nicht nur der nucleophile Angriff am Kohlenstoff erschwert, sondern auch eine Stabilisierung der bei Protonablösung resultierenden negativen Ladung nicht gegeben. Dieser Betrachtung verleihen die Autoren Gewicht durch den Vergleich von <sup>13</sup>C-NMR-Daten, d.h. Messergebnissen, die zur Reaktivität von Verbindungen sehr häufig parallel laufen: das Signal des sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffs in **21e-g** sowie bei den zugehörigen Bromiden ist dem Signal des betreffenden Kohlenstoffs von Vinylchlorid bzw. Vinylbromid, ähnlich unreaktiven Stoffen, benachbart. Dagegen absorbiert das sp<sup>2</sup>-C-Atom eines reaktionsfreudigen Carbonimidoylchlorids in der Nähe von dem eines Carbonsäurechlorids.

Nachdem *Schultze* [34] erkannt hatte, dass die zur Isonitrilherstellung üblichen Basen das Chlorid **21d** nicht angreifen, ging er zu Kalium-tert-butoxid und metallorganischen Reagenzien, nämlich Phenyllithium und Tritylnatrium, über. Beim Ansatz mit der letztgenannten Verbindung, deren Verwendung durch die Synthese eines N-Isonitrils (N-Isocyanobenzaldimin) durch *Hagedorn* und Mitarbeiter [39] angeregt worden war, trat Isonitrilgeruch auf; zugleich wurde eine sehr schwache Absorption bei 2240 cm<sup>-1</sup> registriert, jedoch eher für eine Nitrilbande gehalten<sup>13</sup>. Wenig später teilten *Grundmann* und *Richter* [40] ohne Angabe experimenteller Einzelheiten mit, dass starke Basen wie Kalium-tert-butoxid oder Butyllithium die Verbindung **21d** unter O-N-Spaltung (s.o.) abbauen; das dabei freigesetzte, IR-spektroskopisch nachgewiesene Chlorcyan (**26**) reagiere mit dem anwesenden Butoxid



Schema 11

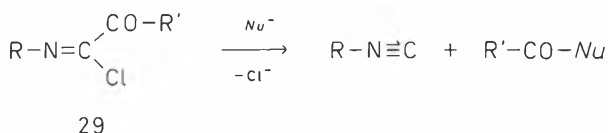
<sup>12</sup> Beide Halogenide blieben bei wochenlangem Kontakt mit Wasser unverändert; selbst Behandlung mit Chinolin bei 100°, mit Natronlauge bei 25°, mit Natriumhydrid in Heptan und mit ethanolischer Silbernitratlösung erlaubte eine weitgehende Rückgewinnung.

<sup>13</sup> Eine Bande bei 2240 cm<sup>-1</sup> wurde auch bei der Behandlung von **21e-g** mit Natriumhydrid beobachtet [36], jedoch anders gedeutet (s. Anmerkung<sup>10</sup>).

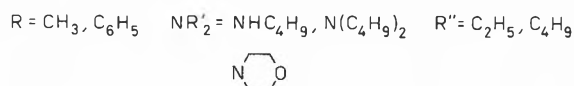
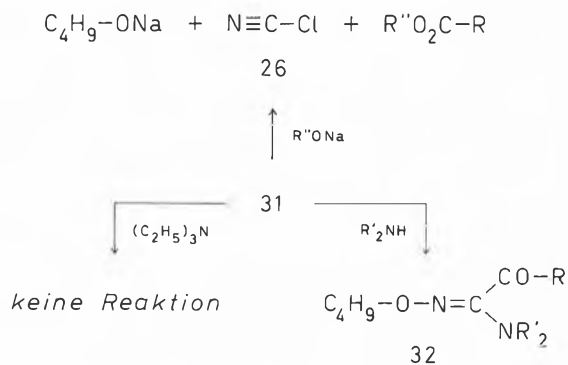
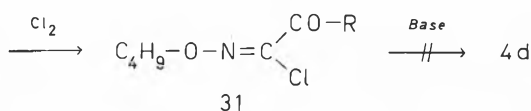
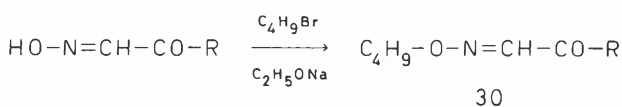
zum Imidoester **27**, dem isolierten Endprodukt, weiter (Schema 11)<sup>14</sup>.

#### 4. Versuche zur $\alpha$ -Fragmentierung von O-alkylierten 2-Oxoalkancarbohydroximoylchloriden

Der lange bekannte Befund, dass 2-Oxoalkancarbonimidoylchloride (**29**), d. h. die  $\alpha$ -Addukte von Carbonsäurechloriden an Isonitrile, bei Einwirkung von Alkali oder Aminen in Umkehrung der Bildungsreaktion rasch zerfallen (Schema 12) [41], veranlasste *Schultze* [34], das Verhalten von Chloriden wie **31** zu prüfen.

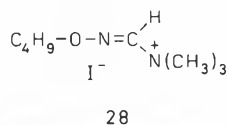


Schema 12



Schema 13

<sup>14</sup> Im Rahmen seiner Arbeiten zur  $\alpha$ -Eliminierung plante *Schultze* [34] auch eine Untersuchung des Formamidiniumiodids **28**, scheiterte jedoch bereits an der Synthese (das als Vorstufe benutzte N,N-Dimethyl-N'-butoxyformamidin wird am sp<sup>2</sup>-Stickstoff methyliert).



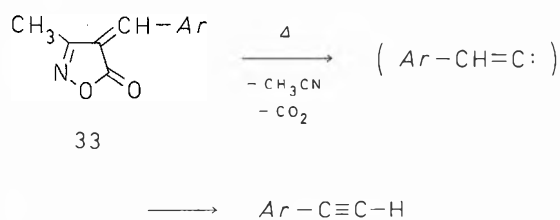
Es zeigte sich, dass hier wie im Fall der vorher untersuchten Stoffklasse **21** ausserordentlich stabile Verbindungen vorliegen: gegenüber tertiären Aminen ist **31** beständig, eine  $\alpha$ -Fragmentierung zum Isofulminat **4d** tritt nicht ein; primäre und sekundäre Amine substituieren dagegen das Chlor unter Bildung der Amidine **32**. Alkoxid schliesslich führt zu der schon bei **21** angetroffenen Heterolyse der O-N-Bindung, einem Vorgang, der erkennen lässt, dass die Butoxyfunktion die aktivere nucleofuge Gruppe darstellt (Schema 13). Damit entspricht der Zerfall von **31** völlig dem Abbau der von *Schultze* [34] gleichzeitig untersuchten Vorstufe **30** (Schema 14).



Schema 14

#### 5. Pyrolyse vom 4-Alkoximino- bzw. 4-Aryloximino-5(4H)-isoxazolonen

Vor wenigen Jahren fanden *Wentrup* und *Reichen* [42], dass die Blitzpyrolyse des 5(4H)-Isoxazolons **33** in hoher Ausbeute monosubstituierte Acetylene ergibt (Schema 15). Angesichts dieses Resultats sprachen die Autoren u. a. die Erwartung aus, dass Heterocyclen des allgemeinen Typs **34** zur Herstellung von Verbindungen mit Isocyanidfunktion, darunter auch den hier interessierenden Isofulminaten (**4**), dienen könnten.

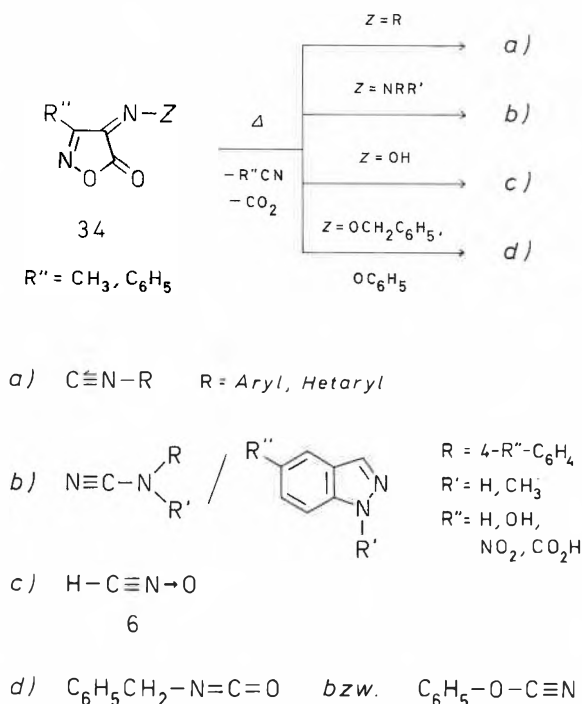


Schema 15

Verwirklichen liess sich davon bisher nur die Darstellung von C-Isonitrilen (Z = R) [43]; war der sp<sup>2</sup>-Stickstoff der Seitenkette von **34** mit einem Heteroatom verknüpft, wurden an Stelle des Typs C≡N-Z dessen Umlagerungs- bzw. Cyclisierungsprodukte erhalten (Schema 16). So fielen statt der erwarteten Isocyanamine (Z = NRR') Cyanamide und/oder Indazole an [44]; statt der erhofften Isoknallsäure (**5**; Z = OH) wurde praktisch quantitativ reine Knallsäure (**6**) geliefert, und statt der betreffenden Isofulminate (**4**; Z = OCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) stellte man – nach Aussage vorläufiger Experimente – geringe Mengen an Benzylisocyanat<sup>15</sup> und Phenylcyanat fest [45]<sup>16</sup>.

<sup>15</sup> Benzylcyanat isomerisiert, wie die Autoren erklärend anmerken, bereits bei Raumtemperatur zum Isocyanat, Phenylcyanat dagegen erst bei 900–1000°.

<sup>16</sup> siehe gegenüberliegende Seite.

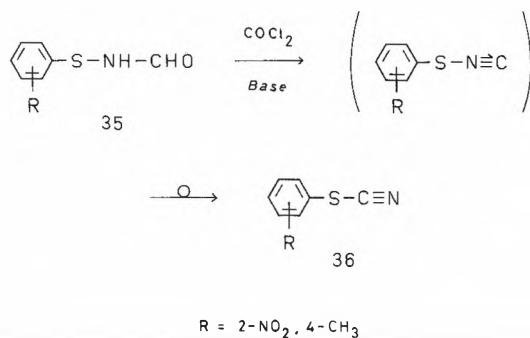


Schema 16

**Ausblick**

Nach vergeblichen Versuchen, Isoknallsäureester (4) auf dem Wege der klassischen Isonitrilsynthesen zu erhalten, erscheint der spontane Zerfall geeigneter Heterocyclen als derzeit aussichtsreichstes Verfahren. Zur Frage der energetischen Voraussetzungen für die Existenz von 4 ist eine rezente theoretische Arbeit [48] mit ab initio-Rechnungen aufschlussreich, welche für den einfachsten Vertreter, das Methylisofulminat (4a), eine thermodynamische Stabilität findet, die mit der des hochempfindlichen, jedoch isolierbaren [49] Acetonitriloxids (2a) vergleichbar ist; des weiteren wird dort vorausgesagt, die Energieschwelle für die intramolekulare Isomerisierung, auch zu Methylcyanat (3a), sei

<sup>16</sup> In der Schwefelreihe ( $Z = \text{SR}$ ) wurde die Isomerisierung  $\text{C}\equiv\text{N}-\text{Z} \rightarrow \text{N}\equiv\text{C}-\text{Z}$  – formal der seit über siebenzig Jahren bekannten Umwandlung von Isonitrilen in Nitrile [46] an die Seite zu stellen – schon eher beobachtet, und zwar beim Versuch der Dehydratisierung der N-Formylsulfenamide 35 mit dem Reagenz Phosgen/tertiäre Base; hierbei fielen die entsprechenden Thiocyanate (36) an [47].



ausreichend hoch, um 4a unter bestimmten Bedingungen beobachten zu können. Vor diesem Hintergrund sind weitere präparative Bemühungen um die Stoffklasse 4 wohl gerechtfertigt.

**Literaturverzeichnis**

- 1 R. Richter und H. Ulrich: Syntheses and Preparative Applications of Isocyanates, in S. Patai: The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives, Wiley-Interscience (Chichester/New York/Brisbane/Toronto) 1977, S. 619–818.
- 2a C. Grundmann: The Chemistry of Nitrile Oxides, in Fortschr. Chem. Forsch. 7 (1966) 62;  
b C. Grundmann und P. Grünanger: The Nitrile Oxides, Springer-Verlag (Berlin/Heidelberg/New York) 1971.
- 3a K. A. Jensen und A. Holm: Syntheses and Preparative Applications of Cyanates (Esters of Cyanic Acid), in S. Patai: The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives, Wiley-Interscience (Chichester/New York/Brisbane/Toronto) 1977, S. 569–618;  
b D. Martin und R. Bacaloglu: Organische Synthesen mit Cyansäureestern, Akademie-Verlag (Berlin) 1980.
- 4 IUPAC, Nomenclature of Organic Chemistry, Butterworths (London) 1969, Regel C-833.
- 5 J. U. Nef: Justus Liebigs Ann. Chem. 280 (1894) 291.
- 6 H. Wieland: Die Knallsäure, in F. B. Ahrens: Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XIV, Enke-Verlag (Stuttgart) 1909, S. 385–461.
- 7a W. Beck, E. Schuierer und K. Feldl: Angew. Chem. 77 (1965) 722;  
W. Beck und K. Feldl: *ibid.* 78 (1966) 746;  
b W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl und R. S. Tobias: Chem. Ber. 104 (1971) 533.
- 8 Zur Geschichte der Strukturermittlung der Knallsäure s.: Lit. [2b], S. 3f.;  
M. Winnewisser und B. P. Winnewisser: Chem. Listy 70 (1976) 785;  
T. Stijve: Chem. Techn. Rev. 21 (1966) 786;  
D. Moderhack: Dtsch. Apoth.-Ztg. 119 (1979) 2066 bzw. Pharm. Ztg. 124 (1979) 2493 (Vortragsreferat); die ältere Periode bis zu den Arbeiten von Nef ist ausführlich dargestellt in Lit. [6], S. 386f.
- 9 Vgl. L. Schischkoff: Justus Liebigs Ann. Chem. (Ann. Chem. Pharm.), Suppl.-Bd. I (1861) 104;  
H. Banaschak und F. Jung: Biochem. Z. 327 (1956) 515.
- 10 Zum Gebrauch der Bezeichnung Isoknallsäure für 5 s. a.:  
a W. Beck, K. Schorpp und C. Oetker: Chem. Ber. 107 (1974) 1380;  
b W. P. Fehlhammer, P. Buračas und K. Bartel: Angew. Chem. 89 (1977) 752.
- 11 B. Klatt und K. Schwabe: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 24 (1970) 61.
- 12 Zu den physikalischen Eigenschaften dieser Fulminate s.:  
a H. Rosenwasser: Fulminates: a Literature Survey, U.S. Army Engineer Research and Development Laboratories Report No. 1833, AD-625397 (1965); Chem. Abstr. 66 (1967) 77883k;  
b Lit. [2b], S. 35f.
- 13 Z. Iqbal und A. D. Yoffe: Proc. R. Soc. London Ser. A 302 (1967) 35.
- 13 E. Carstanjen und A. Ehrenberg: J. Prakt. Chem. 25 (1882) 232.
- 14 A. Steiner: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16 (1883) 2419.
- 15 L. Scholvién: J. Prakt. Chem. 30 (1884) 90.
- 16 G. Calmels: C. R. Acad. Sci. 99 (1884) 794; *idem*: J. Prakt. Chem. 30 (1884) 319.
- 17 H. Wieland und A. Höchtlen: Justus Liebigs Ann. Chem. 505 (1933) 237.
- 18 R. Scholl: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23 (1890) 3505.

- 19 *A.F. Holleman*: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23 (1890) 2998; idem: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 10 (1891) 65.
- 20 *H. Wieland* und *B. Rosenfeld*: Justus Liebigs Ann. Chem. 484 (1930) 236.
- 21 Lit. [2b], S. 54.
- 22 Zu den allgemeinen Eigenschaften von Natriumfulminat s.: Lit. [2b], S. 37, sowie Lit. [12a]. Zur Struktur des Fulminations s.: Lit. [12c]; *K. Singh*: J. Chem. Soc. 1959, 459; *W. Beck*: Chem. Ber. 95 (1962) 341.
- 23 *F.C. Palazzo* und *A. Tamburello*: Gazz. Chim. Ital. 37 I (1907) 1.
- 24 *W. Beck*: Organometal. Chem. Rev. A 7 (1971) 159.
- 25 *N.K. Hamer* und *L.E. Orgel*: Nature 190 (1961) 439.
- 26 *W. Beck* und *E. Schuierer*: Chem. Ber. 95 (1962) 3048.
- 27 Lit. [2b], S. 62f.
- 28 *H.C. Biddle*: Justus Liebigs Ann. Chem. 310 (1900) 1.
- 29 *H.C. Biddle*: Am. Chem. J. 33 (1905) 60.
- 30 *B.J.R. Nicolaus*, *G. Pagani* und *E. Testa*: Helv. Chim. Acta 45 (1962) 358.
- 31 *H.C. Biddle*: Am. Chem. J. 35 (1906) 346.
- 32 *R. Huisgen*: Proc. Chem. Soc. London 1961, 357; idem: Angew. Chem. 75 (1963) 604.
- 33 *W. Jentzsch*: Chem. Ber. 97 (1964) 1361; s. a.: *H. Ulrich*: The Chemistry of Imidoyl Halides, Plenum Press (New York) 1968, S. 64f.
- 34 *K.W. Schultze*: Versuche zur Darstellung von Alkoxyisocyaniden – durch  $\alpha$ -Eliminierung und  $\alpha$ -Fragmentierung, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart 1967.
- 35 Übersichten:  
a *I. Ugi*, *U. Fetzer*, *U. Eholzer*, *H. Knupfer* und *K. Offermann*: Angew. Chem. 77 (1965) 492;  
b *P. Hoffmann*, *G. Gokel*, *D. Marquarding* und *I. Ugi*: Isonitrile Synthesen, in *I. Ugi*: Isonitrile Chemistry, Academic Press (New York/London) 1971, S. 9–39.
- 36 *J.C. Stowell* und *J.R. Christenson*: Justus Liebigs Ann. Chem. 1980, 791.
- 37 *H. Bredereck*, *B. Föhlich* und *K. Walz*: Justus Liebigs Ann. Chem. 686 (1965) 92; zur Stoffklasse der Isoknallsäureamide vgl. den Übersichtsartikel: *J.-P. Anselme*: J. Chem. Educ. 54 (1977) 296.
- 38 *G. Domschke*, *R. Beckert* und *R. Mayer*: Synthesis 1977, 275.
- 39 *I. Hagedorn*, *K.E. Lichtel* und *H.-D. Winkelmann*: Angew. Chem. 77 (1965) 726.
- 40 Lit. [2b], S. 41.
- 41 *J.U. Nef*: Justus Liebigs Ann. Chem. 270 (1892) 267; *I. Ugi*, *F. Beck* und *U. Fetzer*: Chem. Ber. 95 (1962) 126.
- 42 *C. Wenstrup* und *W. Reichen*: Helv. Chim. Acta 59 (1976) 2615; vgl. auch *C. Wenstrup*: Chimia 31 (1977) 258.
- 43 *C. Wenstrup*, *U. Stutz* und *H.-J. Wollweber*: Angew. Chem. 90 (1978) 731.
- 44 *W. Reichen* und *C. Wenstrup*: Helv. Chim. Acta 59 (1976) 2618.
- 45 *C. Wenstrup*, *B. Gerecht* und *H. Briehl*: Angew. Chem. 91 (1979) 503.
- 46 *H. Guillemand*: C. R. Acad. Sci 144 (1907) 141.
- 47 *C. Christophersen* und *P. Carlsen*: Tetrahedron Lett. 1973, 211.
- 48 *D. Poppinger* und *L. Radom*: J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 3674.
- 49 *G. Zinner* und *H. Günther*: Angew. Chem. 76 (1964) 440.

## ESSAY

### Problematik der Wissensvermittlung zwischen Forschern und Allgemeinheit \*

Hugo Aebi

Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Bern, CH-3000 Bern 9

#### \* Vorbemerkungen der Redaktion:

Im Septemberheft der CHIMIA (34 [1980] 375) brachten wir einen Artikel von *J. Rutschmann*: «Die Schwierigkeiten der Chemie». Hier hatte ein Chemiker, der eine leitende Stellung in einer der grossen Basler Chemie-Firmen innehat, die Probleme der wechselseitigen Beziehungen zwischen Chemie und Öffentlichkeit beleuchtet. Als Ergänzung bringen wir nun den etwas spezielleren Artikel über die Probleme der Wissensvermittlung von Forschern an die Allgemeinheit, über ein Thema also, das auch von *Rutschmann* schon gestreift worden ist. *Hugo Aebi*, Ordinarius für Biochemie und Direktor des Medizinisch-chemischen Institutes der Universität Bern, hat selber mit zahllosen Vorträgen und Artikeln einen besonders grossen Beitrag zur hier behandelten Wissensvermittlung an die Allgemeinheit geleistet. Wenn er auch in diesem Aufsatz vor allem die Forscher unter den Medizinern und Biologen anspricht und aufruft, so gelten seine Ausführungen doch ebenso für Chemiker aller Richtungen, denen sich heute ebenfalls immer häufiger die Aufgabe der Vermittlung von Fachwissen an die Öffentlichkeit stellt.

Der hier abgedruckte Artikel von Prof. H. Aebi erschien erstmals im Ciba-Geigy Magazin (2/80, p. 34).

#### Abstract

At present the solution of the main problems in medicine, biology and other natural sciences can only be achieved by interdisciplinary cooperation. To guarantee a successful collaboration the scientists from the different disciplines have to find ways of communication for the mutual exchange of experiences and ideas. The difficulties to be mastered in this endeavour are not minor, but even greater difficulties arise when the scientist has to transmit the results of his research—or at least its quintessence—to the public. His own scientific jargon could be Chinese for most other people.

The almost limitless faith that people had in science even at the beginning of this century has progressively turned into scepticism. Where to will research, science and technical developments lead mankind? Poor understanding, fears and rejection have become widespread in the public. Yet decisions in the private and above all in the political sectors should, if possible, be made by taking into consideration the latest results of scientific research. Thus the scientist is more and more called upon to transmit and explain the results of his own and of his colleagues' research to the layman in a popular and understandable language. The problems and possibilities for the members of the medical, biological and natural sciences to cope with this task of communication are discussed in this paper.

*Störungen und Schwierigkeiten im Kommunikationsnetz der Wissensvermittlung sind leider häufig. An ihrer Behebung sind die Forscher als Produzenten neuer Erkenntnisse, Journalisten und Lehrer als Wissensvermittler sowie die «Konsumenten», denen die wissenschaftlichen Fortschritte letztlich zugute kommen sollen, gleichermaßen interessiert.* Der Forscher muss einsehen, dass es mit neuen Befunden und Einsichten allein nicht getan ist. In einer Zeit abnehmender Fortschrittsgläubigkeit werden seine Entdeckungen nicht nur bewundert, sondern begegnen zugleich zunehmender Skepsis oder gar Misstrauen. Einerseits wird diskutiert, ob sich die immer noch zunehmenden Investitionen in die Forschung – speziell in die zweckfreie Grundlagenforschung – tatsächlich lohnen. Andererseits bestehen durch Erfahrungen geschürte Zweifel sachlicher Art, wonach sich Forschung nicht nur für, sondern auch gegen den Menschen auswirken kann. Kurz: der Forscher ist nicht mehr der «Gelehrte im Elfenbeinturm». Insofern wird es für ihn zusehends wichtiger, was im Volk draussen über seine Arbeit bekannt wird. Die Konsequenz für den verantwortungsbewussten Wissenschaftler ist klar und einfach: Gewinnung neuer Erkenntnisse und deren Weitergabe in verständlicher Form. *Forschungstätigkeit und Öffentlichkeitsarbeit sind gleich wichtig: sie gehören – heute mehr denn je – zusammen wie Schreiben und Lesen.* Die Probleme beginnen dann, wenn es um das Was? Wann? Wie? Wo? und Wieviel? der Popularisierung von Wissen geht. Hier möchte ich kurz berichten über einige Anliegen der Forscher, über Erwartungen der Allgemeinheit und die Problematik der Wissensvermittlung.

### Die Anliegen des Forschers

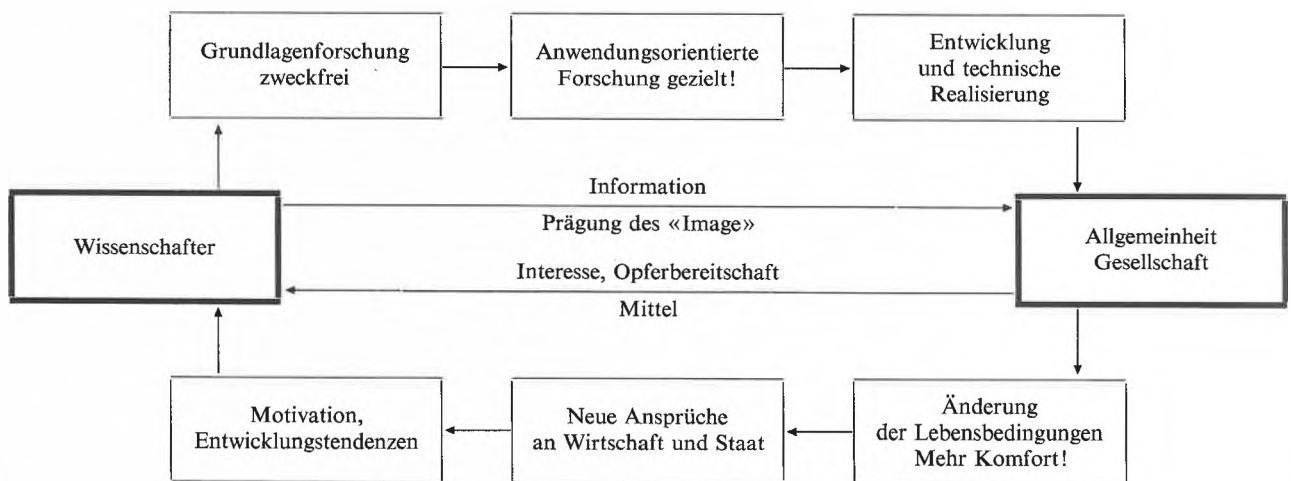
Welches sind die Anliegen des Forschers, beispielsweise auch des wissenschaftlich tätigen Arztes? Wie bei allen andern Disziplinen will auch er eine möglichst unbeschränkte Freiheit für seine wissenschaftliche Aufgabe in Anspruch nehmen. Doch wie schon zu Gott-

helfs Zeiten: «Geld und Geist» können beide einschränkend wirken. Aber oft ist es gar nicht Mangel an Geld, der Forschung behindert, sondern weit eher die Beschränktheit des Geistes – das berühmte «Brett vor dem Kopf», die Voreingenommenheit, gewisse Zusammenhänge nicht sogleich oder vielleicht gar nicht zu sehen. Auch ethische Randbedingungen sind wichtig, doch kann hier nicht darauf eingegangen werden.

Der Wissenschaftler ist privilegiert: Im Bereich der Grundlagenforschung kann er sein Arbeitsgebiet selbst auswählen! Seine Motivation ist in erster Linie wohl die Neugierde, zu wissen, wie es sich mit diesem oder jenem Problem verhält. *Ich habe immer die Meinung vertreten, dass Freiheit und Verantwortung unlösbar miteinander verknüpft sind. So auch das Privileg, frei forschen zu können – insbesondere wenn dies unter Inanspruchnahme von Mitteln der öffentlichen Hand geschieht –, mit der Verpflichtung, die Allgemeinheit in geeigneter Weise über auswertbare Leistungen zu informieren.*

Zu berücksichtigen ist, dass Grundlagenforschung als Konsequenz der bestehenden Publikationspraxis ein weltweites Unternehmen ist. Dieser Informationsaustausch muss frei spielen. Am wissenschaftlichen Forum der «Konferenz für Sicherheit und Zusammenarbeit in Europa» (Februar 1980) in Hamburg kam es deswegen zu harten Konfrontationen zwischen Delegationsleitern westlicher und östlicher Länder. Sacharow war das Reizwort. Ein Wissenschaftler könne nur dann sinnvoll arbeiten, wenn er ein Mindestmass an Freiheit habe. In der Tat erscheinen neben Intuition und Ideenreichtum des Forschers das stimulierende Arbeitsklima, die Möglichkeit zu freier Entfaltung, ebenso eine angemessene Infrastruktur als massgebende Faktoren für den Wirkungsgrad jeglicher Forschungstätigkeit.

*Der Fortschritt geht immer schneller vor sich. Die Gefahr ist daher besonders gross, dass der Laie abgehängt wird. Es entsteht der berühmte «Graben». Wenn es nun darum geht, angesichts dieses sich beschleunigenden*



*Fortschritts und der überhandnehmenden Spezialisierung wiederum Verbindung mit der «Basis» zu erhalten oder sie zu verbessern, dann werden wir Forscher grosse Anstrengungen unternehmen müssen, um eben diese Kluft nicht noch grösser werden zu lassen.* Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Verunsicherung, die dadurch entsteht, dass über nicht wenige wissenschaftliche Fragen sogar von prominenten Experten recht divergierende Meinungen vertreten werden. Da muss man sich fragen: Dienen solche Meinungs- und Glaubenskämpfe der Wissenschaft oder gäbe es hier möglicherweise gewisse Spielregeln für die Austragung solcher Kontroversen?

Was wirft man denn eigentlich in dieser Hinsicht der Wissenschaft vor? Man sagt etwa, die Grundlagenforschung – auch im Gebiet der Biologie und Medizin – sei zum Teil «Hobbyforschung», Befriedigung persönlicher Neigungen ohne erkennbaren praktischen Nutzen. Oder zumindest: die Grundlagenforschung werde zu stark betont, für die Praxis falle zu wenig ab. Ein zweiter Vorwurf: Der Wissenschaftler lege sich zuwenig Rechenschaft ab über die möglichen Folgen seines Tuns. Ähnliches kennen wir von Aktivitäten in der Industrie, die zu verstärkter Umweltbelastung führen, von der Kernphysik, von der Molekularbiologie als «Genetic Engineering». *Wir haben keine andere Wahl als uns immer wieder selbstkritisch den Spiegel vorzuhalten. Man denke an Albert Einsteins Ausspruch: «Der Intellekt hat ein scharfes Auge für Methoden und Werkzeuge, aber er ist blind gegen Ziele und Werte.»* Dritter Vorwurf: Aus der Sicht vieler Laien wird in der Wissenschaft die Prioritätensetzung falsch gehandhabt: es würden zu viele Mittel eingesetzt für Vorhaben in Biologie und Medizin, die dann zu wenig erkennbaren Nutzen für den kranken und den gesunden Menschen zeitigten. Nationale Programme suchen hier eine Kurskorrektur zu bringen, beispielsweise indem jetzt 10 Prozent der Mittel des Schweizer Nationalfonds zweckgebunden einzusetzen sind. Wo bleiben – schrieb die Presse damals – Mittel für die Volkseissei Rheuma? Es liesse sich die Zahl jener Krankheiten oder anderer Bereiche, von denen man noch mehr Hilfe durch Forschung erwarten könnte, beliebig vermehren. Ich persönlich setze mich seit Jahren für eine Intensivierung der Forschung im gesamten Bereich der Ernährungswissenschaft und Nahrungsmittelkunde ein. Auch das ist ein Gebiet, bei dem allenfalls neue Erkenntnisse und Weiterentwicklungen dem Menschen direkt zugute kommen könnten. Wie sollen wir auf derartige Vorwürfe antworten?

### **Grundlagenforschung als exemplarischer Fall**

*Es liegt an den Forschern, dafür zu sorgen, dass die vier Phasen Grundlagenforschung, anwendungsorientierte Forschung, Entwicklung und praktische Anwendung in einem harmonischen Gleichgewicht zueinander stehen. Der Weg vom Zeitpunkt einer fundamentalen Ent-*

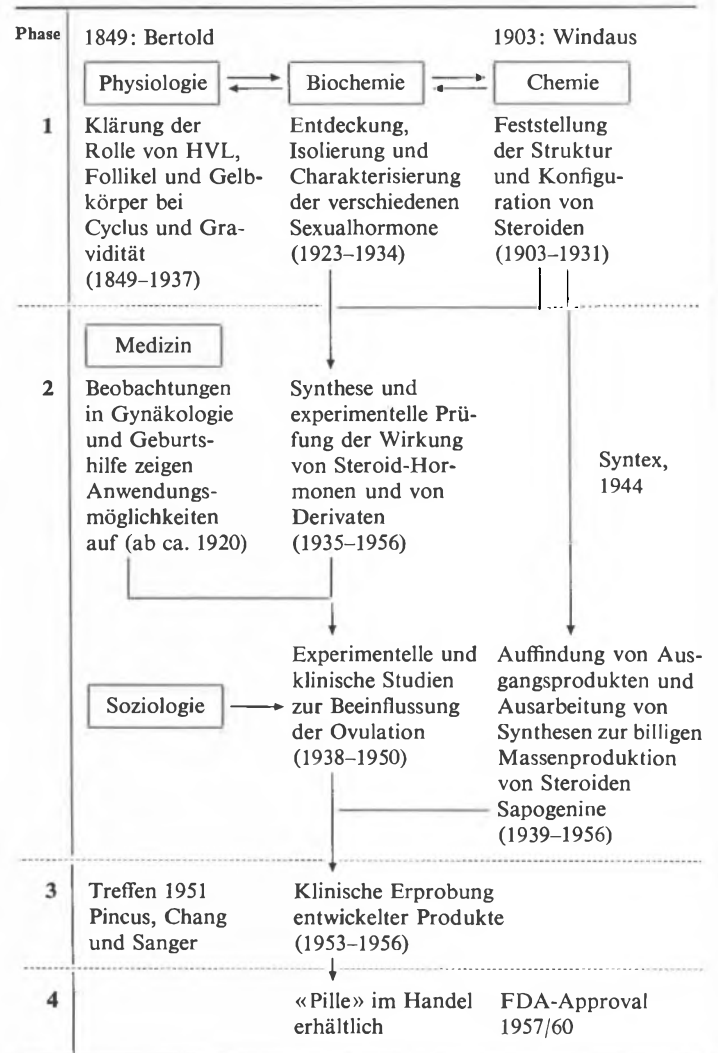
*deckung bis zur praktischen Anwendung ist lang und beschwerlich. Bei allen technischen Neuerungen lässt sich wie bei einem Stammbaum eine Kette von vielen Ereignissen bis in die Grundlagenforschung zurückverfolgen. Jene Forschungstätigkeit, in der weder nach Nutzen noch nach Zweck gefragt wird und die einzig der Mehrung unserer Kenntnisse dient, erscheint somit als Ausgangspunkt jeglichen Fortschritts. Indessen geht der Bereich der Grundlagenforschung stufenlos und allmählich in den Bereich über, in welchem nicht so sehr die reine Neugierde, die Suche nach Wahrheit, sondern die Frage nach der praktischen Anwendbarkeit oder der Wille zu helfen Leitmotiv der Forschungsaktivität ist.*

Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat sich nicht nur der Stil der Forschung, sondern auch das Bild des Forschers tiefgreifend gewandelt. Breitenentwicklung und Intensivierung jeglicher Forschungstätigkeit haben es mit sich gebracht, dass aus dem Abenteuer «Forschung» ein Beruf wie jeder andere geworden ist. Im wesentlichen gleichgeblieben sind die Motive, welche den Wissenschaftler immer wieder anspornen, ins Unerforschte vorzustossen. Das Verhältnis zwischen egozentrischen Motiven – wie Neugierde, Befriedigung von Ambitionen oder einfach das Streben nach Erkenntnis – und altruistischen Motiven – wie Helferwille gegenüber dem Mitmenschen, das Gefühl der Verantwortung für die Allgemeinheit – dürfte von Fall zu Fall verschieden sein. Persönlich würde ich jenem Forschertyp die höchste Anerkennung zollen, der beide Motivationsbereiche in optimaler Weise vereinigt. Wesentlich ist, dass die Motivation stark und echt ist. Daran ändert die an sich unbestrittene Feststellung nichts, dass auch noch so viel Begeisterung und Hingabe eine gründliche und solide Fachausbildung, gepaart mit viel Erfahrung und kritischem Sinn, in keiner Weise zu ersetzen vermögen. *Dem Grundlagenforscher selbst ergeht es im Prinzip gleich wie dem Ölgeologen: ob eine Bohrung «fündig» wird oder nicht, lässt sich vorher nie mit Sicherheit sagen. Oft ist hier gerade das Unerwartete von besonderem Interesse, weil sich mit derartigen Beobachtungen eigenartige Durchbrüche an der Front der Erkenntnisse zu erkennen geben.* Ein typisches Beispiel dafür ist die Aufknackung des «Genetischen Codes», der Zeichensprache, welcher sich die Erbmasse aller Lebewesen zur Weitergabe vererbter Eigenschaften bedient, in Nirenbergs Labor am National Institute of Health in Bethesda, wo der dieses Naturgeheimnis erschliessende «Kontrollversuch» des Stipendiaten Matthaei zunächst als Kontamination, als methodischer Fehler interpretiert wurde. Gewiss: neben vielen Suchern gibt es wenige Finder. Wenn es wahr ist, dass 90 Prozent des Erkenntnisfortschritts von 10 Prozent der Forscher erbracht werde, wäre daraus eine recht ungleich verteilte Rendite zu folgern. Wer nun voreilig den Schluss ziehen wollte, man könnte sich die überflüssigen Anteile der Forschungstätigkeit ersparen, übersieht kurzerhand die bare Unmöglichkeit einer solchen Unterscheidung im ausschlaggebenden Zeitpunkt. In dieser

Hinsicht wird auch bei noch so sorgfältiger Planung Forschung immer auch ein wenig «Abenteuer» bleiben. Mit dem anschliessenden Vorrücken in die effektiv anwendungsorientierte Forschung nimmt dann allerdings die Trefferwahrscheinlichkeit stetig zu, so wie der Zeitverzug bis zur Verwirklichung einer Neuerung abnimmt.

*Interpretiert man Forschung als systematische Suche nach neuen Erkenntnissen oder als Lernprozess der ganzen Menschheit, so geht es bei der Grundlagenforschung ganz einfach darum, die unabdingbaren Voraussetzungen für konkrete nützliche Realisierungen zu schaffen, wobei für eine bestimmte Neuerung oft eine Vielzahl von Befunden auf den verschiedensten Gebieten erforderlich sind. Hier liegen die eindeutigen Vorteile interdisziplinärer Forschung. Wenn Vertreter unterschiedlicher Fachrichtungen zusammenarbeiten oder wenigstens von den Forschungsergebnissen anderer Disziplinen Kenntnis nehmen, liegen die Voraussetzungen für wesentliche Fortschritte besonders günstig. Einen überzeugenden Beweis dafür bietet die «Pille». Diese im Zeitalter drohender Überbevölkerung überaus wichtige Innovation wäre nicht möglich gewesen, wenn sich die anwendungsorientierten Forschungsarbeiten in Medizin, Soziologie und chemischer Synthese nicht auf entsprechende biochemische, physiologische und chemische Grundlagenkenntnisse hätten stützen können. Für die Entwicklung und somit auch für die Realisierung waren dann das Zusammentreffen des Mediziners Pincus, des Biochemikers Chang und des Soziologen Sanger sowie ihre anschliessende Zusammenarbeit ausschlaggebend. Der Konnex zu Anliegen der Allgemeinheit ist in diesem Paradebeispiel sicher gegeben. Ebenso lässt sich daran sehr schön exemplifizieren, wie Erkenntnisse in der Phase der Grundlagenforschung zu einem Zeitpunkt bereits die Voraussetzungen für Weiterentwicklungen schufen, von denen man damals keinen Hochschein hatte. Die zweite anwendungsorientierte Phase brachte dann den Stein ins Rollen. Die technische Entwicklung, die praktische Anwendung folgen dann am Schluss eigentlich nur noch als zwangsläufige Konsequenz.*

Wie könnten wir etwa dem Laien nahebringen, wie es sich nun mit dieser Anatomie der Forschung, diesen «Forschungsstambäumen» verhält? Forschung ist doch im Prinzip vergleichbar mit der Herstellung eines künstlerischen Mosaiks. Jeder Wissenschaftler trägt ein kleines, ein grosses oder viele Steinchen dazu bei. Wenn das Bild dann nahezu vollständig ist, ist der Sprung zur Interpretation gar kein besonderer mehr: weil sich eigentlich aufgrund der vielen Teilevidenzen ein harmonisches und gewissermassen klares, keine Fehlinterpretationen mehr erlaubendes Gesamtbild ergibt. *Der Laie ist unbedingt in das Verständnis einzubeziehen. Gleich wie in einem Ökosystem gibt es auch in der Forschungspolitik Kreisläufe, die den Gang der Dinge bestimmen. Diese Wechselwirkungen sind für den Forscher von entscheidender Bedeutung. Die Wissenschaft kann*



nicht einfach immer nur Mittel fordern, sondern ein gutes «Image» und gute Information sind doch indirekt die Voraussetzung dafür, dass seitens der Öffentlichkeit Interesse, Förderung, Unterstützungsbereitschaft, Verstehen entgegengebracht werden. In dieser Hinsicht haben die Wissenschaftler zu wenig zur Verbesserung der Situation beigetragen.

### Von den Erwartungen der Allgemeinheit

Was sind die Erwartungen der Allgemeinheit? Darf ich davon ausgehen, dass Wissenschaft ein Teil unserer Kultur ist? Ich glaube nicht unbedingt an das Wort der Bildungsverdrossenheit. *In Biologie und Medizin erscheint die Situation sogar besonders vorteilhaft, weil in der Öffentlichkeit dafür doch bereits ein grosses Interesse besteht: hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen Gesundheit und sportlicher Leistung, Gesundheit und Schönheit, ganz allgemein am eigenen Körper. Ein bedeutsamer Wandel innerhalb der letzten Jahrzehnte! Bringt doch heute der berühmte «Mann auf der Strasse» als wichtigstes Anliegen immer wieder zum Ausdruck, dass ihm Medizin wie Biologie letztlich hel-*

fen sollen, gesund zu bleiben. Dieses Gesundheitsbewusstsein gilt es systematisch zu fördern.

Folgt gleich die Ketzlerfrage: Ist eigentlich diese Gesundheitserziehung so wichtig? Ist überhaupt in der Allgemeinheit eine Bereitschaft vorhanden, sich «gesund-erziehen» zu lassen? Was weiss denn heute der Durchschnittsbürger etwa über Bau und Funktion seines Körpers, über die Bedeutung einer adäquaten, ausgewogenen Ernährung für sein Wohlbefinden? *Wenn das Verhalten bei Tisch, unsere Einstellung zu den Belangen der Gesundheit gemeinhin durch Kenntnisse, aber auch durch Vorurteile, Gefühle, Gewohnheiten bestimmt werden, dann liegt doch wohl auf der Hand: je besser diese Grundkenntnisse, desto leichter die weitere Information über Gesundheitsbelange.* Könnte hier schon die Schule ein solideres Wissensfundament legen? Wäre – konkret – nicht im Rahmen des Naturkunde-, des Menschenkundeunterrichts ein Mehreres zu tun? Schliesslich sollte man doch in der Schule die Dinge lernen, die einem dann zeitlebens von Nutzen sind. Oder kommt vielleicht diese Aufnahmebereitschaft für Gesundheitsprobleme erst im Erwachsenenalter: nämlich erst dann, wenn diese Gesundheit in Frage gestellt ist? Was typisch menschlich wäre ...

#### Zur Problematik der Wissensvermittlung

Zum Schluss einige Stichworte zur Problematik der Wissensvermittlung! Auch dieser Informationsvorgang ist vergleichbar mit einer Sendung. Wir haben den Wissenschaftler und den Wissenschaftsjournalisten gewissermassen als Sender, das Zielpublikum als Empfänger. Entscheidend ist, dass sie beide auf die gleiche Wellenlänge eingestellt sind. In dieser Hinsicht hat der Wissenschaftler, vor allem der Mediziner und der Naturwissenschaftler, einen schwereren Stand. Warum? Weil wir mehr oder weniger gute Autodidakten oder didaktische Amateure sind. Jede Kindergärtnerin hat einmal Didaktikunterricht – bei Hochschuldozenten ist dies offenbar nicht nötig!

Gute Wissensvermittlung soll – hierin sind wir uns wohl einig – streng sachlich und wahrheitsgetreu sein, dazu anschaulich, klar verständlich, ja sie darf sogar unterhaltend oder provozierend sein. Sie muss ganz einfach ankommen! Jedoch gerade wenn es um die Forderung nach Verständlichkeit geht, kommt vielfach der berühmte Spruch «*Tout ce qui est simple est faux*» (Alles, was einfach ist, ist falsch), oder der alte Vertretergrundsatz «*Always tell the truth but only half of it*» (Sage immer die Wahrheit, jedoch nur die Hälfte davon). *Wir müssen uns, gerade wenn vereinfacht wird, im klaren sein, dass wir bei aller Lückenhaftigkeit der Information, bei aller Vereinfachung das Wesentliche richtig wiedergeben, schon allein um der Glaubwürdigkeit willen nicht nur der Allgemeinheit, sondern auch den Kollegen gegenüber. Aber just der wissenschaftliche Kollege ist oft recht argwöhnisch, wenn sich andere seines Standes medienfreundlich geben.* Man fühlt sich dann

zwischen hemmender Zurückhaltung und Informationsfreudigkeit hin- und hergezogen.

Es gibt gute allgemeinverständliche Öffentlichkeitsarbeit; so hat z. B. Prof. *Robert Schwyzer*, ETHZ, im Zürcher Neujahrsblatt 1980 (Verlag Beer A. G.) zum Thema «*Erforschung des Lebendigen*» molekularbiologische Zusammenhänge in bildlichen Vergleichen zwischen den Dimensionen der Erde, eines Landes, einer Stadt, eines Hauses einerseits, des Menschen, eines Organs, einer Zelle und der Organellen andererseits veranschaulicht. Das sind Vergleiche, die wesentlich zur Verständlichkeit beitragen. Oder wenn er im Zusammenhang mit der Koordination in einem vielzelligen Organismus lapidar feststellt: *Hormone und Nerven, der Postdienst in höheren Organismen.*

Es gibt in den Bereichen Medizin und Biologie viele gute Möglichkeiten, die man besonders ausnützen sollte, um das Interesse und die Kenntnisse zu fördern. Ich denke etwa an das Phänomen Altern, an die vielfältigen Gefährdungen durch Gifte, an den Sport. Gerade der Bezug zum Spitzensport kann helfen, dass eine wissenschaftliche Information ankommt. Das zentrale Problem ist folgendes: Es sollte nicht einfach berieselt werden – denn das ist ohne Folgen auf das Denken und Handeln. Der Intellekt ist in den meisten Fällen ohnehin schon übersättigt. Die Informationen sollten vielmehr «*unter die Haut*» gehen und dabei Reaktionen oder gar Emotionen auslösen. Das ist meist erst dann der Fall, wenn es gelingt, mit der Information auch eine affektive Beeinflussung zu erwirken.

*Nicht zuletzt entscheidet aber die Glaubwürdigkeit des Informierenden über das «gute Ankommen» beim Laien, vor allem in Biologie und Medizin. Es geht darum, gegenseitig Vertrauen zu schaffen und die Glaubwürdigkeit zu erhalten. Das ist ein langwieriger, mühsamer Prozess, vergleichbar mit dem Bau eines Hauses. Auch dem Gebäude «Vertrauen» drohen Gefahren verschiedener Art. Einige wenige verunsichernde Meldungen – besonders wenn reisserisch aufgemacht oder in demagogischem Ton verfasst – vermögen dieses zu erschüttern. Zur Verunsicherung oder gar Konfusion trägt auch bei, wenn kausale Verknüpfungen bei zwei aufeinanderfolgenden Ereignissen vorschnell als Ursache und Wirkung interpretiert werden. Ähnliches gilt für die Extrapolierbarkeit von Befunden: sofort wird ein Einzelfall hochgespielt und zum allgemein-gültigen Dogma gestempelt. Bekannt ist auch die Problematik, wie sie sich aus einer lückenhaften Information ergibt: sie verleitet oft zu voreiligen oder gar falschen Schlüssen. Alles Gefahren, die man, wenn man sie kennt, umgehen und vermeiden kann!*

Öffentlichkeitsarbeit für Bildung im allgemeinen, für Wissenschaft, für Medizin und Biologie im besonderen ist zweifellos verbesserungsfähig. Von seiten der Wissenschaftler braucht es eine medienfreundlichere Einstellung. *Vermehrte und verbesserte wissenschaftliche Information ist heute für die Allgemeinheit wie für den Forscher eine absolute Notwendigkeit. Die Aktivierung*

der «schweigenden Mehrheit» ist auch in diesem Bereich eine wichtige Aufgabe. Mein Wunsch wäre, dass mehr Kollegen diese Verantwortung, die wir als Wissen-

schafter gegenüber der Öffentlichkeit haben, wahrnehmen würden.

## Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

### Die Verwendung von 2-Chlormethylpyridin-N-oxiden in Cycloadditionen mit isolierten Doppelbindungen\*

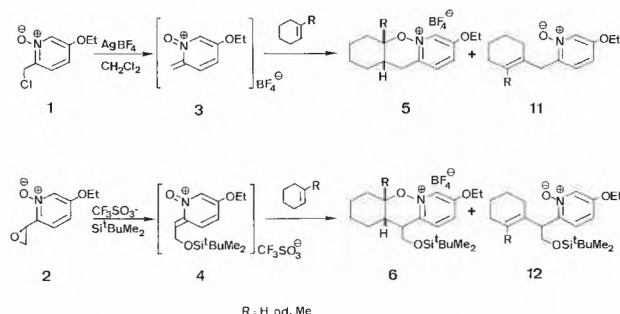
Martin Riediker und Walter Graf\*\*

Eidgenössische Technische Hochschule, Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

#### Abstract

It is shown that heterocyclic tetraenes of type 3 and 4, generated from chloromethyl-pyridine N-Oxides (cf. 1) and epoxyvinylpyridine N-oxides (cf. 2) resp., give raise to [8+2]-cycloadducts with isolated, olefinic double bonds (cf. 5 and 6) together with their respective substitution products (cf. 11 and 12). The cycloadducts 5 and 6 can be converted into ring opened products (cf. 9 and 10) by bond-isomeric cycloreversion (cf. 7 and 8) induced by proton abstraction with DBU.

Im Rahmen eines Forschungsprogrammes zur präparativen Nutzung isolierter, olefinischer Doppelbindungen als dienophile Komponenten in *Diels-Alder*-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf untersuchten wir die *in situ* Umwandlung des 2-Chlormethylpyridin-N-oxids 1 und des entsprechenden Epoxids 2 in die geladenen Heterotetraene 3 und 4, sowie deren Cycloadditionen mit Olefinen (Cyclohexen, R = H; 1-Methyl-1-cyclohexen, R = CH<sub>3</sub>).

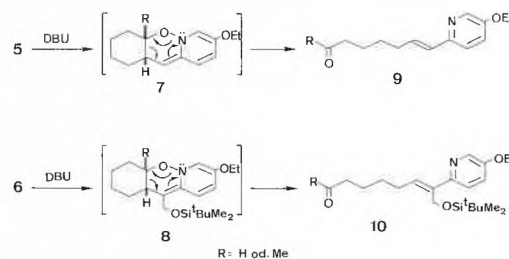


Schema 1

\* Zusammenfassung des Vortrages, gehalten anlässlich der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 17. Oktober 1980 in Bern. Eine ausführlichere Publikation mit experimentellen Einzelheiten folgt an anderer Stelle.

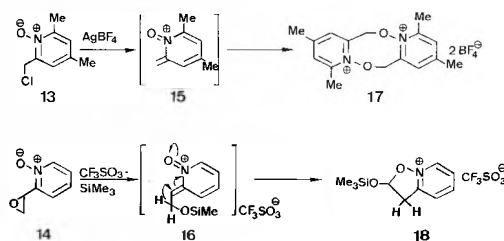
\*\* Adresse des zweitgenannten Autors, an den Korrespondenz zu richten ist, ab 1. Oktober 1980: Dr. W. Graf, FLUKA AG, CH-9470 Buchs/SG.

Die im Falle von Cyclohexen (R = H) in guter Ausbeute herstellbaren, heterocyclischen Cycloaddukte 5 und 6 können durch Behandlung mit Diaza-bicyclo-undecen (DBU) *via* die postulierten Zwischenprodukte 7 bzw. 8 durch bindungsisomere Cycloreversion in die ringgeöffneten Produkte 9 und 10 übergeführt werden. Mit 1-Methyl-1-cyclohexen (R = CH<sub>3</sub>) werden die Cycloaddukte nur in kleiner Ausbeute erhalten. Hauptprodukte sind in diesem Falle die olefinischen Substitutionsprodukte vom Typus 11 und 12.



Schema 2

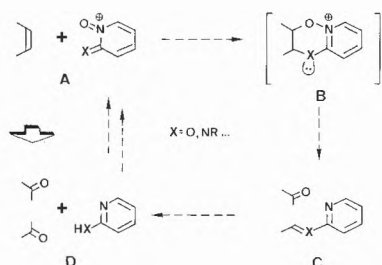
Im weiteren wurde gezeigt, dass die aus 13 und 14 herstellbaren, mesomer nicht stabilisierten Heterotetraene 15 und 16, wegen ihrer erhöhten electrophilen Reaktivität, anstelle der erwarteten Cycloadditionen andersartige Stabilisierungsreaktionen eingehen (vgl. 17 und 18).\*



Schema 3

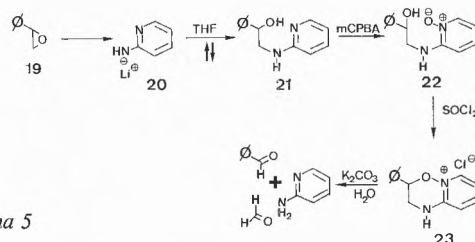
\* Ähnliche Cycloadditionsreaktionen mit Epoxynitronen und Olefinen sind in [1-3] beschrieben.

Im Rahmen des Programmes Olefine gemäss dem Konzept  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$  einer indirekten dioxolytischen Spaltung zugänglich zu machen, gelang es zu zeigen, dass das aus der vorläufig noch hypothetischen Cycloaddition  $A \rightarrow B$  zu erwartende Addukt **B** ( $X = NH$ ) tatsächlich Anlass zur Cycloreversion gibt. Das Zwischenprodukt **B** wurde aus Styroloxid **19** und dem Li-Salz von 2-Aminopyridin **20** via **21**, **22** und **23** hergestellt und durch Behandlung mit wässrigem Ka-



Schema 4

liumcarbonat in Benzaldehyd, Formaldehyd und 2-Aminopyridin umgewandelt.



Schema 5

### Literatur

- 1 M. Riediker und W. Graf: N-(2,3-Epoxypropylen)-cyclohexylamin-oxid, ein neues Reagens zur Synthese von  $\alpha$ -Methylen- $\gamma$ -lactonen aus Olefinen, *Helv. 62* (1979) 205.
- 2 M. Riediker und W. Graf: Synthese von Steroid- $\alpha$ -methylen- $\gamma$ -lactonen, *Helv. 62* (1979) 1586.
- 3 M. Riediker und W. Graf: Der Anomereffekt als bestimmender Faktor für die Konformation der 3-Cyano-perhydro-1,2-benzoxazine, *Helv. 62* (1979) 2053.

# Praxis, Technik

## Examen des Constituants et des Propriétés des Farts de Ski de Fond



Jacques Dreux \*

Jean-Yves Gauvrit, Rémi Longera  
et Georges Metochis

### Abstract

The chemical analysis of the main types of cross-country ski waxes worked out for four international brands allowed us to characterize the principal chemicals used. A complementary study of the power of penetration of waxes in function to the temperature show that the relation between penetration and snow properties seems well defined only with temperatures below 0°C.

### Introduction

Désirant préparer des farts de ski de fond réellement polyvalents, nous avons dû, dans une première étape, étudier le mode de fonctionnement des produits traditionnels, en essayant d'établir une corrélation entre leur composition chimique, leurs propriétés physiques et leur comportement sur la neige. En effet, un fart de fond possède un comportement a priori paradoxal que nous nous sommes proposés d'expliquer. Dans le cas particulier du ski de fond, un fart doit fournir au skieur, lors de son impulsion, un appui solide sur la neige. Cet appui est réalisé par une certaine pénétration des cristaux de neige dans la couche de fart. Cette phase d'impulsion est suivie par une phase de glissement au début de laquelle doivent se dégager les cristaux de neige précédemment incrustés, la «lubrification» de cette phase de glissement, étant vraisemblablement assurée par la formation d'un film d'eau dû à la fusion des cristaux par frottement, film dont l'importance et la structure sont fonction de la nature de la neige et de la nature de la surface de la semelle de ski,

surface où la présence de fart joue un rôle important. Pour jouer le rôle ci-dessus défini, un fart doit répondre aux exigences suivantes qui sont quelquefois contradictoires et pour lesquelles il est nécessaire de réaliser le meilleur compromis possible:

- présenter un bon glissement, ne pas adhérer à la neige mais adhérer le plus fortement possible à la semelle du ski,
- pouvoir se déformer, même à basse température pour tolérer les contraintes mécaniques s'exerçant sur le ski: flexion, torsion, compression, étirement, etc...
- présenter une dureté adaptée à celle des cristaux de neige pour permettre une retenue optimale sans compromettre le glissement,
- la dureté et l'adhésion au ski sont deux paramètres qui conditionnent également la résistance à l'abrasion,
- un fart doit présenter enfin la meilleure facilité d'emploi possible lors des opérations de fartage et de défartage.

Les propriétés d'un fart doivent être étroitement adaptées à la nature de la neige, or celle-ci est un matériau éminemment transformable qui est en perpétuelle évolution. La nature et la dureté des cristaux de neige évoluent dans le temps en fonction des différents paramètres météorologiques parmi lesquels la température est un des facteurs très importants. On peut ainsi rencontrer un grand nombre de types de neige qui explique le nombre et la complexité des systèmes de fartage mis à la disposition des skieurs.

Une gamme classique de farts permettant d'optimiser le fartage vis à vis de chaque sorte de neige est constituée de deux familles de composés correspondant aux deux types principaux de neige: neige fraîche généralement à fine granulométrie, neige transformée à grains plus ou moins arrondis. Pour chaque famille de fart, la dureté est croissante depuis la formulation correspondant aux neiges les plus humides jusqu'à celles correspondant aux neiges sèches et très froides. Actuellement, les farts utilisés pour les neiges fraîches se présentent en bâtons plus ou moins durs mais de consistance cireuse (poussettes) alors que les farts utilisés pour les neiges transformées sont mous à température ambiante, très visqueux et conditionnés en tubes (klisters).

Compte tenu que ces deux familles représentent environ une douzaine de types de fart pour un fabricant donné, que des farts de même spécification de fabricants différents n'ont qu'approximativement les mêmes caractéristiques, l'ensemble des gammes des principaux fabricants mondiaux de fart de ski de fond doit repré-

\* Université Claude Bernard Lyon I, U. E. R.-Faculté de Chimie-Biochimie, Laboratoire de Synthèse et de Chimie Organique Appliquée, ESCIL, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne cédex.

senter environ une centaine de formulations. On imagine que pour un skieur de compétition recherchant le fartage le plus efficace possible, le meilleur choix est un problème primordial.

Les formulations des produits commerciaux actuels semblent être le résultat de recherches à l'origine purement empiriques, certainement optimisées actuellement par des méthodes plus scientifiques, mais n'ayant en aucun cas fait l'objet de brevet, ce que l'on conçoit aisément quand il s'agit de problèmes de savoir faire ou de formulation. Inversement, les brevets que l'on peut trouver concernent des formulations non commercialisées. Notre expérience dans ce domaine nous conduit à penser que ces formulations ne peuvent pas présenter l'ensemble des qualités qu'exige un fart de fond.

La pauvreté de la littérature nous a donc amenés à entreprendre l'étude analytique des principaux farts de quatre gammes représentatives actuellement commercialisées, étude faisant l'objet du présent travail. Ces quatre marques sont identifiées par A, B, C et D. Dans chacune d'entre elles nous avons sélectionné des farts homologues: six farts pour neiges fraîches et trois farts pour neiges transformées. Nous leur avons attribué des couleurs conventionnelles les plus souvent utilisées qui ne sont pas forcément celles du fabricant. Les valeurs publiées ne sont valables que pour les échantillons analysés (généralement commercialisés de 1974 à 1976 suivant la marque), un fart donné pouvant voir sa composition varier en fonction des modifications apportées par le fabricant.

## I. Analyse Chimique des Farts

### 1. Méthodes de séparation

Des essais préliminaires nous ayant indiqué que la plupart des échantillons pouvaient être considérés comme des mélanges complexes de composés aliphatiques (cires de pétrole, polymères paraffiniques) et d'esters naturels ou synthétiques (triglycérides, résinates), nous pouvions envisager de séparer saponifiables et insaponifiables [1] ou de faire des dissolutions sélectives avec identification des fractions isolées [2], en combinant les deux méthodes. Il s'est vite révélé que différentes interférences rendaient cette approche impraticable. Seules les méthodes chromatographiques ont permis de résoudre le problème.

Une étude préliminaire par chromatographie en couche mince permet de déterminer le nombre approximatif de constituants et de choisir le meilleur système de séparation adsorbant-solvant.

Les meilleurs résultats ont été obtenus sur gel de silice avec un système hexane-acétate d'éthyle.

L'isolement des constituants des farts étudiés a été réalisé sur colonne de Kieselgel 60 (70-230 mesh ASTM), (130 g de phase dans une colonne de 2,5 cm de diamètre pour 60 cm de long). L'échantillon de 2 à 4 g est élué par gradient de polarité avec le système

hexane-acétate d'éthyle, la concentration en ce dernier variant de 0 à 50%. Les fractions obtenues sont analysées par CCM, regroupées suivant leur composition, ce qui nous a permis d'isoler quantitativement les différentes familles de constituants de l'échantillon brut, après élimination du solvant.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1. Ils sont donnés en pourcentages pondéraux à 1% près pour les résultats obtenus par pesée, à 5% près pour les valeurs obtenues par dosages spectrométriques (pour la fraction hydrocarbures aliphatiques).

### 2. Identification des composés isolés

Les composés isolés par chromatographie sur colonne ont été identifiés à l'aide des méthodes spectroscopiques usuelles en particulier grâce à la spectroscopie infrarouge exploitée à l'aide de l'Atlas der Kunststoff-Analyse [3] qui regroupe un ensemble exhaustif de spectres de composés macromoléculaires et de leurs additifs tels les plastifiants. Les structures envisagées ont été confirmées par une identification spécifique complémentaire, par spectrométrie de masse et micro-analyse centésimale.

#### Hydrocarbures

*Cires de pétrole et polyisobutène:* Si au niveau des différentes familles de constituants nous avons obtenu une bonne séparation par chromatographie sur colonne, il n'est pas possible de séparer les hydrocarbures entre eux. Par spectroscopie infrarouge nous avons identifié un mélange de polyisobutène et de cires de pétrole sans qu'il soit possible de différencier paraffines, cires microcristallines ou même cires molles de polyéthylène de bas poids moléculaire.

La chromatographie par perméation de gel (sur styragel pour analyse de faibles poids moléculaires) en solution dans le toluène permet une identification qualitative. En effet nous ne pouvons pas enregistrer le pic d'éluion du polyisobutylène dont l'indice de réfraction est très proche de celui du solvant que nous avons dû utiliser. L'étalonnage a été réalisé à l'aide d'un échantillonnage des différents types commerciaux de paraffines, de cires microcristallines et de cires molles de polyéthylène. A titre d'exemple, nous pouvons dire que la fraction des cires isolées de la poussette verte A présente un pic dont la forme et le volume d'éluion sont analogues à ceux de l'un des grades de cires microcristallines commerciales (viscosité 11,4 cst à 100°, ASTM D-145) alors que la poussette bleue B contient une cire de paraffine très voisine d'un échantillon de référence 3,94 cst à 100°).

Nous n'avons jamais mis en évidence de cires de polyéthylène dont les plus molles envisageables ont déjà une masse moléculaire (de l'ordre de 3 à 4000) beaucoup plus élevée que celles des cires que nous avons isolées.

Compte tenu que pour les cires de paraffine commerciales usuelles la moyenne de la condensation en car-

bone est de l'ordre de 26 à 30 ( $M = 360-420$ ) alors que pour les cires microcristallines elle est de 41 à 50 ( $M = 580-700$ ), on peut envisager de les différencier par CPV selon la technique de *Valmalle et Karlesind* [4]. Nous avons appliqué cette technique à la cire isolée de la poussette rouge A (qui ne contient pas de polyisobutène) en utilisant toujours comme référence les différents grades de cires de paraffine ou microcristallines commerciales et comme étalon interne le tétracosane et le u-hexatriacontane. On constate que l'on a un mélange des deux types de cires dans les poussettes rouge A, ainsi d'ailleurs que dans la plupart des poussettes.

Le dosage du polyisobutène en mélange avec les différentes cires de pétrole a été réalisé en spectrométrie infrarouge à partir du pic gem-diméthyle à  $1230\text{ cm}^{-1}$  pour le polyisobutène et du pic à  $720-730\text{ cm}^{-1}$  pour les cires de pétrole. Si à  $720\text{ cm}^{-1}$  on n'observe aucune absorption du polyisobutène, il existe une légère absorption des cires de pétrole à  $1230\text{ cm}^{-1}$ . Une analyse rigoureuse imposerait pour chaque mélange analysé la connaissance des coefficients d'absorption moléculaires exacts correspondant aux produits effectivement utilisés. Compte tenu des caractéristiques physiques des farts (en particulier de leur dureté que nous étudierons plus loin) nous avons vérifié que les différents témoins en notre possession couvrant la gamme des grades utilisables suivaient bien la loi de Lambert-Beer. Nous avons choisi comme référence un polyisobutène de degré de polymérisation adapté aux caractéristiques moyennes des farts  $M = 9500$  (viscosité à  $100^\circ = 3.10^4$  poises) et pour les cires de pétrole une cire microcristalline présentant une condensation en carbone de 22 à 50 avec une viscosité de 11,4 cst à  $100^\circ$ , qui nous a paru être un bon compromis entre cires de paraffines et cires microcristallines. Nous avons adopté leurs coefficients d'absorption moléculaire pour le dosage de tous les mélanges isolés des farts, les  $\epsilon$  sont donnés en  $\text{g}^{-1}\text{cm}^{-1}$  en solution dans le sulfure de carbone:

pour le polyisobutène:  $\epsilon_{1230} = 0,671$      $\epsilon_{720} \sim 0$

pour les cires:  $\epsilon_{1230} = 0,05$      $\epsilon_{720} = 0,23$

La précision des dosages, compte tenu de cette approximation, est estimée à  $\pm 5\%$ .

Les cires de pétrole constituent la matière générale des farts type «poussettes». Il semble que les cires de paraffine apportent dureté et qualités de glissement optimales, les cires microcristallines apportent une certaine plasticité et leurs qualités d'adhésivité. Le polyisobutène sert simultanément de plastifiant des cires de pétrole, d'adhésif puissant à la semelle du ski, d'agent de cohésion du fart conférant la résistance à l'abrasion.

Si le polyisobutène utilisé dans les poussettes a un poids moléculaire d'environ 100000 avec une structure déjà caoutchouteuse, celui utilisé dans les klister est beaucoup plus sirupeux avec un poids moléculaire d'environ 1000.

Tableau I:

Types de farts	Poussettes <sup>1</sup>												Klister <sup>2</sup>																																	
	Vert spécial			Vert			Bleu			Violet			Rouge			Jaune			Bleu			Violet			Rouge																					
Composants % poids	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	D									
Cires de pétrole	84,5	86	81	87	84	78	74,5	80	81	70	65	84	74	64,5	67	69,5	62	47,5	49,5	30,5	26,5	46	66,5				21	2	5	2				26,5			21			18			26	5		
Polyisobutène	15,5	6	19	3	16	7,5	25,5	10	19	23,5	22	4,5	18,5	13,5	18	7,5	14	16,5	7	23	7,5	17	7,5				21	2	5	2				26,5			21			18			26	5		
Huile paraffinique																																														
Huile de résine hydrogénée																																														
Acides résiniques																																														
Alcools hydrotrésiniques																																														
Résinates de méthyle	8																																													
Trirésinate de glycérol																																														
Huile de ricin																																														
Huile de spermacéti																																														

Pour neiges fraîches:

<sup>1</sup> Les couleurs correspondent au domaine de température dans lequel le fart doit être utilisé en général: température de surface de la neige pour une température de l'air à  $0^\circ$ ; vert spécial:  $t < -10^\circ$ ; vert:  $-10^\circ < t < -6^\circ$ ; bleu:  $-6^\circ < t < 0^\circ$ ; violet:  $-1^\circ < t < +1^\circ$ ; rouge:  $t > 0^\circ$ ; neige humide; jaune:  $t > 0^\circ$ ; neige très humide.  
<sup>2</sup> Pour neiges transformées, glaces ou croûteuses: bleu:  $t < 0^\circ$ ; neiges transformées humides: violet; très humides: rouge:  $t > 0^\circ$ .  
<sup>3</sup> y compris une faible quantité de polyisobutène.

*Huile de paraffine*: isolée de certains klisters, elle est aisément différenciable de l'huile de résine hydrogénée par son spectre infrarouge et par spectrométrie de masse où l'on observe la série caractéristique des pics séparés de 14 unités.

*Huile de résine hydrogénée*: elle est obtenue généralement lors de l'hydrogénation de la colophane, par décarboxylation des acides résiniques. Elle a été identifiée par spectrographie infrarouge, de masse ( $M = 262$ ) et analyse centésimale ( $C_{18}H_{34}$ ).

Ces huiles ont un rôle de lubrifiant et confèrent aux klisters les propriétés de non collage de la neige.

#### *Dérivés résiniques et glycérides*

*Acides résiniques*: les acides résiniques issus de la colophane ont pour formule brute  $C_{20}H_{30}O_2$ . Les teneurs relatives en acides de type abiétique ou de type pimarique dépendent de l'origine de la colophane. Pour diminuer l'oxydation à l'air qui est surtout sensible pour les acides de type abiétique qui peuvent représenter jusqu'à 75% de la colophane, les acides abiétiques sont «dismutés», en réalité ils subissent des réactions d'hydrogénation et de deshydrogénation simultanées conduisant à un mélange d'acides déhydro, dihydro et tétrahydroabiétiques. Nous avons identifié globalement les acides résiniques par spectroscopie infrarouge, de masse ( $M = 302$ ) et analyse centésimale ( $C_{20}H_{30}O_2$ ).

*Alcools hydrosrésiniques*: les alcools hydrosrésiniques sont obtenus par hydrogénation catalytique d'esters résiniques ou même des acides résiniques, l'hydrogénolyse des groupes carboxyles ou carboalkoxy exigeant des conditions sévères: 300°, 350 bars [5]. Ils se présentent sous forme d'un liquide très visqueux possédant une bonne résistance à l'oxydation atmosphérique. Nous les avons identifiés par spectroscopie infrarouge et microanalyse centésimale ( $C_{20}H_{36}O$ ).

*Résinates de méthyle*: L'estérification des acides résiniques par un alcool volatil exige l'utilisation de températures et pressions élevées: 260 à 360°, 30 à 120 bars [6]. Ils se présentent comme un liquide visqueux, toutefois moins visqueux que les alcools hydrosrésiniques. Nous les avons identifiés par spectroscopie infrarouge et microanalyse ( $C_{21}H_{32}O_2$ ).

*Trirésinates de glycérol*: Ce sont des résines très dures obtenues par chauffage de la colophane avec le glycérol vers 250–290° avec élimination de l'eau en continu. Nous les avons identifiés par spectroscopie infrarouge et microanalyse ( $C_{63}H_{92}O_6$ ).

La colophane (acides résiniques) ou le trirésinate de glycérol jouent le rôle d'adhésifs et augmentent la dureté de la formulation à laquelle ils sont incorporés. L'alcool hydrosrésinique ou le résinate de méthyle jouent le rôle d'adhésif et de plastifiant des cires de pétrole pour les poussettes, et constituent souvent le liant principal des klisters où ils interviennent autant par leurs propriétés adhésives que par leur viscosité.

*Huile de ricin*: Constituée en majorité de tricinoléate de glycérol, son identification a été faite par spectro-

scopie infrarouge par le test de *Holde* [7] et par la technique de *Rawlinson et Deeley* [1]. Cette dernière consiste en une interestérification entre le triglycéride et l'acétate de méthyle en présence de méthylate de sodium. Les esters gras de méthyle sont identifiés en CPV par rapport au phtalate de diméthyle. On identifie une forte teneur en acétate de ricinoléate de méthyle. L'analyse centésimale est conforme à celle d'un échantillon d'huile de ricin commerciale. Elle joue vraisemblablement un rôle de plastifiant (en particulier pour les poussettes C bleue) mais aussi de lubrifiant.

*Huile de spermacéti*: c'est une cire liquide d'origine animale (cétacés) constituée principalement d'esters aliphatiques à longue chaîne dont le plus connu est le palmitate de cétyle.

Selon la technique de *Valnalle et Karleskind* [4] nous avons obtenu un chromatogramme très voisin de celui d'un échantillon de blanc de baleine commerciale, à partir des échantillons isolés des produits de la marque D. Une conclusion analogue (même composants, mais avec des fluctuations d'importances relatives) a été tirée de l'analyse des esters gras après transestérification selon [10].

Si les farts analysés dans le présent travail représentent à un moment donné les principaux produits de quatre marques très représentatives, notre étude s'est étendue à d'autres farts commercialisés dans lesquels nous avons identifié en outre des composés tels que cires de polyéthylène, éthers polyvinyliques ou polyesters en particulier de type glycérophthalique pour les polymères ou bien des acides résiniques dimérisés, des esters résiniques de polyols, des phtalates de dialcyle etc...

L'expérience nous a également montré que la composition d'un fart donné peut être modifiée par le fabricant, soit dans le souci d'une amélioration de certaines qualités du produit (il s'agit souvent de réaliser des compromis entre des exigences contradictoires), soit pour une adaptation au marché des matières premières pour substituer à un composant qui fait défaut un produit de comportement équivalent.

## II. Pénétrabilité des Farts en Fonction de la Température

Comme nous l'avons signalé lors de la présentation de ce travail, le mécanisme d'action des farts fait intervenir la pénétration du cristal de neige dans le fart, les qualités du fart dépendant pour une large part de ses caractéristiques rhéologiques. Compte tenu de la consistance des farts, cires plus ou moins dures pour les poussettes, klisters devenant pratiquement solides aux températures d'utilisation, nous n'avons pas effectué d'études de viscosité ou de visco-élasticité, nous avons opté pour l'étude de pénétrabilité, qui nous semble une bonne simulation de l'interaction fart-cristal de neige. En effet, une étude de pénétrabilité fait intervenir globalement la dureté et les caractéristiques rhéologiques du matériau qui doit subir une déformation imposée par la conicité du corps pénétrant.

Nous avons mesuré la pénétrabilité des produits des quatre marques A, B, C et D pour des températures allant de  $-10$  à  $+8^{\circ}$ , ce qui correspond à la majeure partie du domaine d'utilisation des farts.

### 1. Conditions des mesures

Nous avons utilisé un pénétromètre SUR modèle PNR 6 (ASTM-DIN) équipé d'une aiguille NFT 60-123 que nous avons utilisée pour tous les types de fart. Afin d'avoir une échelle de pénétration commune aux différents farts d'un même type nous avons adopté les normes suivantes:

charge de l'aiguille:	fart type poussette	500 g
	fart type klister	150 g
temps de pénétration:	fart type poussette	2 s
	fart type klister	0,5 s

La pénétrabilité est mesurée en  $1/10$  de mm à  $1/10$  près. Les temps sont mesurés électroniquement au  $1/100$  s. La température du bain thermostatique de stockage des échantillons ou de la cellule de mesure est réglée au  $1/10$  de degré près. La reproductibilité moyenne des mesures est de  $\pm 5\%$ . Elle peut atteindre  $\pm 10\%$  dans le cas de certains échantillons trop mous pour lesquels le retrait de l'aiguille provoque un arrachement du fart qui interdit une mesure de contrôle sur le même échantillon.

Avant chaque série de mesure, les produits à tester (environ 30 g) placés dans un becher de  $50\text{ cm}^3$  lesté sont chauffés à  $120^{\circ}$  dans une étuve (20 mm pour les klister, 1 h pour les poussettes), la liquéfaction du fart étant destinée à résorber les trous des mesures précédentes et à chasser les bulles d'air incluses. Nous avons vérifié que ces chauffages répétés d'un même échantillon n'apportaient aucune dégradation et que la reproductibilité des mesures restait satisfaisante. Après fusion, on laisse revenir lentement les échantillons à température ambiante, puis ils sont hermétiquement enveloppés dans un film plastique auto-scellant et immergés dans un bain thermostaté (eau glycolée) pendant au moins trois heures.

A l'aide d'un thermomètre à sonde de platine, nous avons constaté une différence maximale de  $0,2^{\circ}\text{C}$  entre la température de coeur de l'échantillon et celle du bain. Les mesures se font immergées dans une saumure thermostatée (le glycol risque d'altérer le fart). La température de l'échantillon peut s'élever au maximum de  $0,5^{\circ}\text{C}$  en surface.

Les courbes de pénétration sont tracées à partir des valeurs calculées sur la moyenne de trois pénétrations équidistantes de 10 mm à au moins 10 mm des parois du bécher. L'aiguille doit être soigneusement nettoyée avant chaque pénétration.

### 2. Analyse des résultats

Les courbes de pénétrabilité des farts en fonction de la température sont rassemblées dans la fig. 1 pour les poussettes et dans la fig. 2 pour les klister. S'il est intéressant d'examiner les variations de dureté d'un fart dans l'ensemble du domaine de température retenu

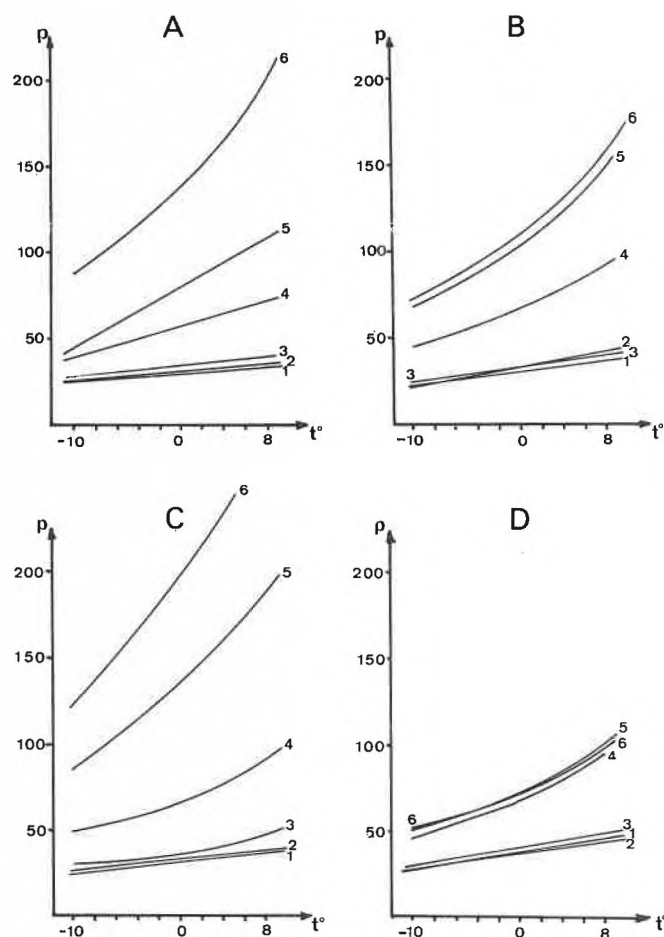


Fig. 1: Pénétrabilité en fonction de la température des gammes de poussettes A, B, C et D.

1 vert spécial, 2 vert, 3 bleu, 4 violet, 5 rouge, 6 jaune.

( $-10^{\circ}$ ,  $+8^{\circ}$ ), il est surtout intéressant de connaître la pénétrabilité d'un fart dans sa plage d'utilisation.

#### Cas des poussettes:

Dans le cas des farts pour neiges fraîches froides, on remarque une grande similitude des duretés quelle que soit la marque. A titre d'exemple, nous avons rassemblé sur le même graphique (fig. 3) les courbes des poussettes bleues des quatre marques étudiées. On remarque également que la dureté du fart diminue en général du vert spécial au bleu.

Par contre, à mesure que la température s'élève, ou plus exactement, à mesure que l'hygrométrie de la neige augmente, la dureté optimale choisie par chaque fabricant varie et si elle n'est pas trop dispersée encore au niveau des poussettes violettes, elle devient très grande au niveau des poussettes rouges (fig. 3) et sans cohérence au niveau des jaunes.

Dans le cas de la marque D on note une très faible différenciation entre les 3 poussettes «froides» d'une part, «chaudes» d'autre part ainsi qu'une faible différence entre les deux groupes par rapport aux autres marques.

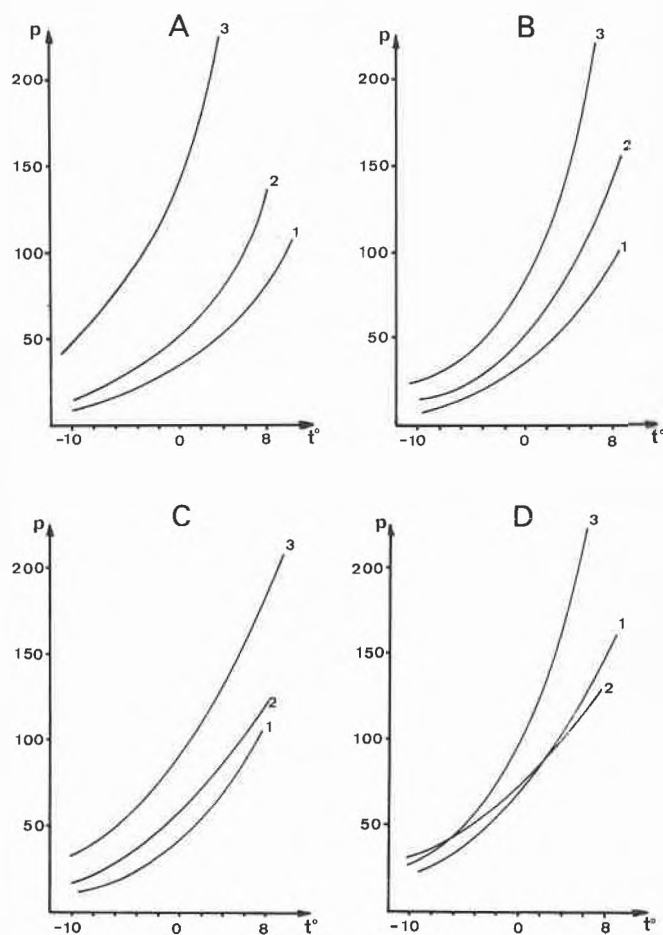


Fig. 2: Pénétrabilité en fonction de la température des gammes de klusters A, B, C, et D.  
1 bleu, 2 violet, 3 rouge.

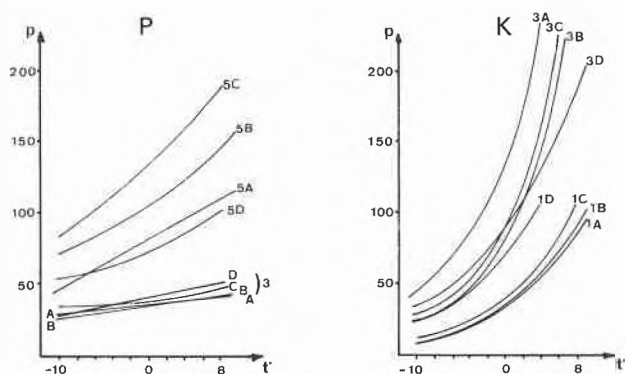


Fig. 3: Comparaison des pénétrabilités d'un même type de fart suivant la marque. P: poussette, K: klister.

#### Cas des klusters:

Comme dans le cas des poussettes les duretés des klusters bleus pour neiges transformées froides sont semblables pour les marques A, B, C alors que le klister bleu de la marque D est plus mou que les klusters violets des autres marques. Par contre, au

niveau des klusters rouges pour neiges transformées très humides, on observe la même dispersion que pour les poussettes rouges.

C'est cette loi de variation qu'il faut profondément modifier pour obtenir un fart réellement polyvalent.

#### Conclusion

Nous pouvons constater que les cires de pétrole constituent les produits de base de toutes les poussettes et que pour les klusters dans le cas des quatre marques examinées, le produit de base est un dérivé résinique: résinate de méthyle, alcool hydrorésinique ou même acides résiniques. D'une façon générale, nous pouvons considérer qu'un fart de ski de fond est constitué d'un mélange d'adhésif, de lubrifiant et de plastifiant.

L'examen des courbes de pénétration montre que la dureté optimale d'un fart est assez bien définie pour les neiges froides et sèches, mais que ce paramètre est moins caractéristique pour les neiges humides. En effet, dans ce cas le compromis entre «retenue» et «glisse» interfère particulièrement avec le collage ou non collage de la neige.

L'examen de ces courbes indique également, surtout dans le cas des farts mous, que leur variation de dureté en fonction de la température est approximativement parabolique dans le domaine de température utile.

#### Résumé

L'analyse chimique des principaux types de farts de ski de fond, portant sur quatre marques internationales, permet de décrire les grandes familles de substances utilisées. Une étude complémentaire de la pénétrabilité des farts composant les gammes classiques, en fonction de la température, indique que la relation pénétrabilité-caractéristiques de la neige ne semble assez bien définie que pour les températures inférieures à 0°C.

#### Bibliographie

- 1 J. Rawlinson et E.L. Deeley: J. Oil. Col. Chem. Assoc., 50 (1967) 373.
- 2 H. Bennett: "Industrial Waxes", vol. II, Chemical publishing Company, Inc., New York, NY 1003, 1975, p. 173.
- 3 Hummel-Scholl: «Atlas der Kunststoff-Analyse» Band I, Teil 1 et 2, Band II, Carl Hansen Verlag, München, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse, 1968.
- 4 G. Valmalle et A. Karleskind: Revue Française des Corps Gras, 4 (1977) 203.
- 5 W.A. Lazier (pour Dupont) US Pat.: 2358234 (12 Sept. 1944).
- 6 A. C. Jonshon (pour Hercules Inc.) US Pat.: 1840395 (12 Janv. 1932).
- 7 Atlas der Kunststoff-Analyse (cf. réf. 3) Band I, Teil 1, p. 24.
- 8 L. D. Metcalfe et A. A. Smith: Anal. Chem., 33 (1961) 363.
- 9 J. A. Fioriti, N. Burde et R. J. Sims: J. Amer. Oil. Chem. Soc., 46 (1969) 108.
- 10 R. E. Cover: J. Chem. Educ., 45 (1968) 120.

### III. Schweizerisches HPLC-Symposium

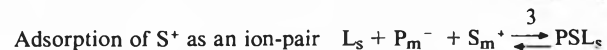
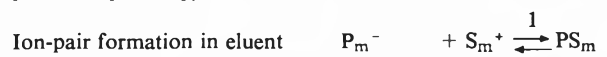
Am 10. 9. 1980 wurde in den Räumen der Universität Zürich-Irchel das III. Schweizerische HPLC-Symposium durchgeführt. Als Organisator des Anlasses, der, wie die mehr als 250 Teilnehmer demonstrierten, auf sehr breites Interesse stiess, zeichnete die Firma Kontron AG, Zürich.

Nachfolgend bringen wir Autoreferate zu den einzelnen Vorträgen. Einige der Vorträge werden in Vol. 35 (1981) der CHIMIA publiziert werden.

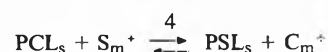
#### New Possibilities and Trends in Ion-Pair Chromatography

*J. H. Knox*, Wolfson Liquid Chromatography Unit, University of Edinburgh

Ion-Pair Reversed Phase Liquid Chromatography is one of the most powerful methods for separation of ionized or ionizable compounds. It can be understood in terms of the three independent equilibria 1 to 3 (in which  $P^-$  represents a hydrophobic pairing ion,  $S^+$  a solute ion,  $C^+$  a small hydrophilic counter ion, and  $L$  the hydrocarbon ligand bonded to the stationary phase, and where subscripts  $m$  and  $s$  refer to the mobile and stationary phases respectively).



Combination of 2 and 3 produces the well known ion-pair exchange equilibrium 4



The relevance of these equilibria will first be demonstrated using simple examples.

Applications of the technique in biochemistry will be reviewed, including applications to catecholamines and paracetamol metabolites.

Extension of the ion-pairing idea to the use of complex ions and zwitterions will be discussed along with the application or possible application of these methods to separations of chiral compounds.

Summarized by the author

#### Peptide Analysis with HPLC

*K. J. Wilson*, Biochemisches Institut, Universität Zürich

This contribution attempts to correlate the HPLC chromatographic behaviour of peptides with their physical properties, i.e. primary sequence, secondary structure and amino acid side-chain hydrophobicity. From the chromatography of more than 150 peptides on reverse-phase RP-18 packings it has been possible to determine: (i) the effect of  $pH$ , temperature, size of packing and length of hydrocarbon chain; (ii) the dependency of a peptide's elution point on chain length, charge, and hydrophobicity; and (iii) the feasibility of predicting a peptide's elution characteristics from such reverse-phase systems. Additionally, comparisons of analytical versus semi-preparative columns, of various organic eluants (methanol, acetonitrile, 1-propanol), and of different buffer systems have been made. Examples of the use of

reverse-phase HPLC as an analytical, as well as preparative, method in peptideprotein isolation and characterization will be discussed.

Summarized by the author

#### Neue Probenbehandlung und Detektionsverfahren in der HPLC

*R. W. Frei*, Vrije Universiteit, Amsterdam, NL.

Es werden kurz die verschiedenen Typen und Vor- und Nachteile von Reaktionsdetektoren behandelt.

Nachdruck wird vor allem auf Luft- und Lösungsmittelsegmentierte Reaktionssysteme gelegt, die es gestatten langsame Reaktionen für die HPLC Detektion zu adaptieren. Weitere Möglichkeiten ergeben sich durch das Extraktionsdetektorenprinzip in Situationen wo der Überschuss Reagens bei der Detektion stört. Verschiedene Reaktionsbeispiele inklusive Photochemische Reaktionen werden präsentiert. Der Zusammenhang von Probenvorbereitungsschritt und selektiver Detektion und die oft damit verbundene Vereinfachung der Probenvorbereitung wird anhand einiger Beispiele erörtert. Die Anwendung dieser Detektionsprinzipien wird mit pharmazeutischen Wirkstoffen (Phenothiazinen, Clobazam, Alkaloiden, Peptiden u.a.) sowie Pestiziden (Triazininen und Metaboliten, Thioharnstoffverbindungen u.a.) in biologischen Proben gezeigt.

Autoreferat

#### Eigenschaften von chemisch gebundenen Phasen mit verschiedenen funktionellen Gruppen

*H. Engelhardt*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Durch Umsetzung mit Alkylsilanen können Eigenschaften von Kieselgel vollkommen umgekehrt werden. Die ursprünglich polare stationäre Phase wird unpolar, die stärkste Sorption findet aus Wasser statt, durch Verminderung der Polarität wird die Elution beschleunigt. Obwohl heute bereits 75% aller Trennungen mit solchen reversed phase Systemen (RP) durchgeführt werden, zeigen nicht nur die Phasen verschiedener Hersteller unterschiedliche Selektivitäten, sondern auch die Reproduzierbarkeit von Charge zu Charge lässt zu wünschen übrig. Dies hängt teilweise vom unterschiedlichen Umsetzungsgrad der Kieselgeloberfläche mit den Alkylsilanen ab. Werden Silane mit zusätzlichen funktionellen Gruppen an Kieselgel gebunden, so ist es nahezu unmöglich, jeweils gleichen Umsetzungsgrad zu erzielen. Es ist daher sehr schwierig, den Einfluss der eingeführten funktionellen Gruppe neben dem der Alkylgruppen und/oder der nicht umgesetzten Silanolgruppen festzustellen.

Bei einigen stationären Phasen mit Amid-, Amino- und Sulfonsäuregruppen kann die Selektivität jedoch eindeutig auf den Einfluss der funktionellen Gruppen zurückgeführt werden. Die Anwendung dieser Phasen für spezielle Trennprobleme wie z. B. die Trennung von Proteinen, Aminosäuren, Zuckern, Nucleinsäuren etc. wird demonstriert.

Autoreferat

## Möglichkeiten von Säulen- und Flussschalten in der HPLC

F. Erni, Analytische Forschung und Entwicklung, Sandoz AG, Basel

### 1. Flussschalt-Technik in der HPLC

Anhand von zwei Beispielen wird gezeigt, wie die Flussschalt-Technik bei der Kombination von Flüssigchromatographie mit spektroskopischen Methoden (LC-UV-VIS sowie LC-MS) die Einsatzmöglichkeiten erweitert und die Empfindlichkeit verbessert.

### 2. Säulenschalten

Die Säulenschalt-Technik gibt für die Analyse von komplexen Proben neue Möglichkeiten der on-line *Probenvorbereitung*. Ein sehr flexibles Säulenschaltssystem wird vorgestellt, das erlaubt, verschiedene Schnitte (*front-cut*, *heart-cut* und *end-cut*) aus der ersten Säule selektiv auf einer zweiten Säule zu analysieren. Zusammen mit der Anwendung von «*Back-flushing*», *on-line* *Probenaufkonzentrierung* und *zweidimensionaler HPLC* ist diese Methode speziell für Routinespurenbestimmungen in biologischem Material (medicated-feed, Urin, Plasma, etc.) geeignet.

### Literatur

F. Erni, H. P. Keller, C. Morin und M. Schmitt: 13th International Symposium on chromatography, Cannes, 30. Juni bis 4. Juli 1980. (to be published in J. of Chromatogr.)

J. C. Gfeller und M. Stockmeyer: J. of Chromatogr., in press.

F. Erni und R. W. Frei: J. of Chromatogr., 130 (1977) 169.

F. Erni und R. W. Frei: J. of Chromatogr., 149 (1978) 561.

Autoreferat

## Bestimmung nicht-flüchtiger Nitrosamine mit Hilfe der HPLC/TEA-Kopplung

H. M. Widmer und K. Grolimund, Forschung Analytik, K-127.1.58, Ciba-Geigy AG., CH-4002 Basel

Seit Mitte der Fünfziger Jahre sind die Nitrosamine als stark carcinogene Substanzen im Tierversuch bekannt geworden. Es wurden daher in den letzten 25 Jahren grosse Anstrengungen unternommen zur Spurenbestimmung dieser gefährlichen Substanzklasse. Die heute wohl bedeutendste Analysenmethode für die Nitrosamine beruht auf der gas- und flüssigchromatographischen Trennung und dem anschliessenden spezifischen Nachweis mit dem Thermal Energy Analyzer, kurz TEA-Detektor genannt.

Die ersten TEA-Methoden wurden für die Untersuchungen von Lebens- und Genussmitteln entwickelt; es sei an die bekannten Kontroversen um die Nitrosamin-Gehalte in geräuchertem Fleisch und Wurstwaren, Tabak und Bier hingewiesen. Hier standen vor allem die flüchtigen, also gas-chromatographierbaren Nitrosamine im Zentrum des Interesses.

Für die Untersuchungen von Produkten der industriellen Spezialitätenchemie stehen jedoch andere Gesichtspunkte im Vordergrund. Es geht hier vor allem um die Kupplung von flüssigchromatographischen Methoden mit dem TEA-Detektor. Dabei galt es, Anstrengungen zu lancieren, um für die LC/TEA-Kopplung etwa gleich tiefe Nachweisgrenzen zu erhalten wie für die GC/TEA-Kombination. Zudem sollte diese Methode rationell betrieben werden können.

Von solchen Entwicklungsarbeiten soll im ausführlicheren Referat berichtet werden.

Autoreferat

## Enantiomerentrennung mittels HPLC

W. Lindner, Institut für pharmazeutische Chemie, Universität Graz

Sowohl in der Biologie wie auch in der Pharmakologie von optisch aktiven Substanzen ist die Erkennung, Trennung und Isolierung von Enantiomeren von grossem Interesse, sind doch die Enzyme und Rezeptoren in biologischen Systemen meist spezifisch für ein optisches Antipod. Bestimmung der Enantiomerenreinheit von Wirkstoffen wie auch der Bausteine von höhermolekularen Verbindungen (Peptide) ist daher von grosser Wichtigkeit. In den letzten Jahren sind verschiedenste LC-Trennmethoden von Enantiomeren vorgestellt worden. Die Leistungsfähigkeit der einzelnen Verfahren wird an Hand deren zugrundeliegenden Trennmechanismen diskutiert und im Detail HPLC-Enantiomerentrennungen von D,L-Aminosäuren mittels optisch aktiven Ligandenaustauschern demonstriert.

Autoreferat

## Bestimmung von Nitrat, Nitrit und Bromid in Lebensmitteln mit Hilfe der HPLC

U. Leuenberger und R. Gauch, Kantonales Laboratorium, Bern

Die Bestimmung von Nitrat in Trinkwasser und Gemüse nimmt heute einen wichtigen Platz in der Überwachung der Lebensmittel ein. Ein zu hoher Nitratanteil in der Nahrung kann vor allem beim Säugling zu Methämoglobinaemie führen; zudem ist Nitrat nach Reduktion zu Nitrit auch ein potentieller Bildner von kanzerogenen Nitrosaminen. Über den heutigen Stand der Nitrat-Problematik wurde von R. Biedermann (Deutsche Lebensmittel-Rundschau 76, 149–206 [1980]) eine ausgezeichnete Zusammenfassung publiziert.

Gemäss Schweizerischem Lebensmittelbuch erfolgt die Nitratbestimmung kolorimetrisch nach Herstellung gelb gefärbter Nitroverbindungen. Der Aufwand ist relativ gross, da die Nitrierung in konz.  $H_2SO_4$  erfolgt und das Produkt anschliessend abdestilliert wird, bevor die Farbmessung erfolgen kann.

Angeregt durch eine Arbeit von R. G. Gerritse (J. Chromatogr. 171, 527 [1979]) versuchten wir die Bestimmung durch HPLC. Mit den vom Autor angegebenen Bedingungen – er verwendet einen Cellulose-Anionenaustauscher – hatten wir keinen Erfolg, da die Säule nach kurzer Zeit nicht mehr genügend durchlässig war.

Der Einsatz von käuflichem  $NH_2$ -Material, das wir durch saure Elutionsmittel protonierten, führte sofort zum gewünschten Ergebnis. Mit dem Elutionsmittel 1%  $KH_2PO_4$  +  $H_3PO_4$  8,5prozentig zu pH 3,0 lassen sich Nitrat, Nitrit und Bromid quantitativ bestimmen. Wässrige Auszüge, eventuell nach Klären mit Carrez-Lösung, können direkt injiziert werden. Die Detektion erfolgt bei 210 nm.

Die Bromidbestimmung wurde sozusagen mitgeliefert. Bromid kann auf Getreiden als Spaltprodukt nach der Schädlingsbekämpfung mit Methylbromid zurückbleiben. Zudem kann es von Pflanzen aufgenommen werden, die auf methylbromidbehandelter Erde wachsen.

Durch den geringen Arbeitsaufwand waren wir in der Lage, ein grosses Sortiment von Getreidemehlen und Reis sowie von Salat auf Bromid zu untersuchen.

Autoreferat

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### International Seminar on Modern Synthetic Methods 18./19. September 1980 in Interlaken

Am 18. und 19. September 1980 führte der Schweizerische Chemiker-Verband in Interlaken, zum zweiten Mal nach 1976, sein «International Seminar on Modern Synthetic Methods» durch. Dabei lag die Organisation in den Händen eines wissenschaftlichen Komitees, dem die Herren Dr. J. Gosteli (Cerecon AG, Bubendorf), Dr. P. Rhyner (Ciba-Geigy AG, Basel), Dr. H. Pfander (Schweizerischer Chemiker-Verband) und Prof. Dr. R. Schefold (Institut für Organische Chemie, Universität Bern) als Vorsitzender angehörten. Das Ziel der Veranstaltung war, den praktischen Chemiker mit neuen Trends in der organischen Chemie bekannt zu machen. Zu diesem Zweck wurden dieses Jahr folgende Themen ausgewählt: Einerseits die «Elektro-organische Synthese», andererseits die «Anwendung chiraler Bausteine in der Enantiomer-Synthese».

#### 1. Elektrochemische Organische Synthese (ECS)

Prof. Dr. L. Ebersson vom Chemistry Center I der Universität in Lund begann sein dreigeteiltes Referat mit einer kurzen allgemeinen Einleitung. Er erwähnte dabei nicht nur die Tradition der ECS, sondern speziell auch die stürmische Entwicklung auf diesem Gebiet in der Periode nach 1960. Dabei ermöglichte vor allem die moderne elektronische Instrumentation die grossen synthetischen und mechanistischen Untersuchungen. Der Referent nannte drei spezifische Einsatzmöglichkeiten für die Elektrochemische Synthese: Erstens, die klassische Synthese führt wohl zum Ziel, aber die Ausbeuten sind zu niedrig –, zweitens, der klassische Weg führt nur durch ein aufwendiges Vorgehen zum Erfolg (wodurch natürlich jegliche praktische Anwendung verunmöglicht wird) – oder drittens, Einsatz einer elektrochemischen Synthese, falls überhaupt keine konventionelle Synthese zum gewünschten Endprodukt führt.

Die Grundreaktion der ECS ist der Transfer von Elektronen (ET). Praktisch alle elektrochemischen Prozesse weisen in ihrem Mechanismus einen oder mehrere ET-Schritte auf, meist gefolgt von einem oder mehreren chemischen Schritten. Somit ist es notwendig, organische Redox-Reaktionen als Folge von ET- und elementaren chemischen Schritten zu definieren.

Im Prinzip ist eine Elektrolyse sehr einfach. Man braucht dazu zwei Stücke leitfähigen Materials (Metall oder Halbleiter) als Elektroden, die Lösung eines Substrates und das mit einem Leitsalz versehene Lösungsmittel. Mit einer dritten Elektrode, der Referenzelektrode (z. B. Ag/AgClO<sub>4</sub>), misst man das Elektrodenpotential. Ist die Referenzelektrode sehr nahe bei der Anode, so misst man das Anodenpotential (E<sub>a</sub>), im andern Fall das Kathodenpotential (E<sub>c</sub>). Nun wird zwischen Anode und Kathode eine Spannung angelegt. Bei einer gewissen Minimalspannung beginnt ein Strom zu fließen, was das Eintreten einer Reaktion anzeigt. Mit steigender angelegter Spannung steigt auch E<sub>a</sub> (Oxydation an der Anode). Dabei bezeichnet man den maximalen Stromfluss als Diffusionsstrom und die Spannung bei halbem Diffusionsstrom als Halbstufenpotential. Aufgrund dieser Prinzipien ergeben sich zwei mögliche Arbeitstechniken: Die «Controlled Potential Electrolysis (CPE)», die mit einem konstanten Potential arbeitet und die «Zyklische Voltametrie (CV)», bei der das Potential der arbeitenden Elektrode zeitlich verändert und bei einem gewissen Wert eine Umpolung vorgenommen wird. Das Substrat,

Zwischenstufen und/oder Produkte, wird also fortlaufend der Oxydation und Reduktion unterworfen, bis sich stabile, elektroinaktive Endprodukte bilden. Auf diese Art und Weise lässt sich fast das ganze Spektrum organischer Reaktionen an einer Elektrode durchführen.

Nach seiner systematisch klaren Einleitung machte Prof. Ebersson aber auch mit der heute gebräuchlichen Hardware in der organischen Elektrosynthese bekannt und illustrierte seine Ausführungen mit einer grossen Zahl instruktiver Beispiele.

#### 2. Chirale Bausteine in der enantiomerenreinen Synthese (EPC-Synthese)

Prof. Dr. D. Seebach vom Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich referierte über die Weinsäure als Quelle chiraler Bausteine für die organische Synthese. Um von einer EPC-Synthese sprechen zu dürfen, muss mindestens ein Enantiomerenüberschuss von 98% (E-Verhältnis 99:1) verlangt werden. Diese Zahlen gelten für flüssige Zwischen- oder Zielprodukte. Im Falle von festen, kristallinen Stufen kann auch ein tieferer Wert genügen, da normalerweise eine Trennung des Razemates durch Kristallisation möglich ist. Um die Notwendigkeit der EPC-Synthese zu erläutern, seien hier – neben vielen anderen – vor allem zwei Hauptgründe aufgeführt: Einmal das tiefere Verständnis für Wechselwirkungen innerhalb diastereomerer Übergangszustände und andererseits das Erfordernis zur Produktion physiologisch aktiver Verbindungen in enantiomerenreiner Form. Dabei sei erwähnt, dass bei einer Reaktion einer enantiomerenreinen Verbindung mit einer d, l-Komponente – ohne Bildung eines neuen Chiralitätszentrums – eine Mischung zweier enantiomerenreiner diastereomerer Produkte resultiert. Das führt zum Verlust der einen Hälfte des Materials! Der Verlust lässt sich nur dann vermeiden, wenn beide Ausgangskomponenten in enantiomerenreiner Form eingesetzt werden. Was zu einer EPC-Synthese benötigt wird, ist ein gut erhältliches (billiges!) Startmaterial in enantiomerenreiner Form, das dank seiner Konfiguration den Einbau in die chiralen Zielprodukte erlaubt.

Prof. Seebach illustrierte dieses Prinzip am Beispiel der Weinsäure, die als (R,R)-(+)-Weinsäure – auch natürliche Weinsäure genannt – bei der Weinherstellung als Abfallprodukt anfällt. Die d,l-Form, das Razemat, wird industriell in grossem Massstab aus Maleinsäure und Wasserstoffperoxyd hergestellt. Die Trennung kann dann durch Kristallisation oder enzymatischen Abbau erfolgen. Grundsätzlich spielt es keine Rolle, ob bei der EPC-Synthese von (+)- oder (-)-Säure ausgegangen wird, das Vorgehen bleibt absolut identisch und kann ohne jegliche Modifikation auf das andere Enantiomere angewendet werden. Auf ausserordentlich instruktive Weise wurden der Zuhörerschaft dann die Möglichkeiten der Weinsäure als chiraalem Baustein in der EPC-Synthese aufgezeigt. Beispiele, die der Referent mit seinem Mitarbeiter E. Hungerbühler anhand der verfügbaren Literatur zusammengetragen hat.

Prof. Dr. A. Vasella vom Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg/CH sprach zum gleichen Thema, behandelte aber den Einsatz von Zuckern als chiralen Bausteinen.

Viele Monosaccharide sowie eine grosse Zahl ihrer Derivate sind leicht erhältlich und vielfältig verwendbar. Allerdings wurden bis jetzt nur relativ wenige von ihnen in der Synthese von «Nicht-Kohlehydratderivaten» eingesetzt, und deshalb ging Prof. Vasella in seinem Vortrag auch besonders auf solche Anwendungsmöglichkeiten ein. Er ging von Monosacchariden als Startmaterial aus und erläuterte vor allem sehr detailliert die Schritte zu den entscheidenden Zwischenprodukten.

Auf der Suche nach einem zweckmässigen Monosaccharid-Synthone als Edukt für eine Zielverbindung kann auf verschiedenen Wegen vorgegangen werden; zwei davon seien hier kurz erwähnt: Zuerst vergleiche man die funktionellen Gruppen und die absolute Konfiguration des gewünschten Produkts mit den in Frage kommenden Monosacchariden. Das geht dann gut, wenn eine relativ grosse Ähnlichkeit besteht zwischen Edukt und Produkt (oder einem Vorläufer), wie z. B. bei L-erythro-Biopterin und 5-Desoxy-L-arabinose). Eine zweite Möglichkeit liegt darin, Vorteile aus den reversibel gebildeten, chiralen, nichtrazemischen und konformativ vorbestimmten heterozyklischen Derivaten zu ziehen! So wird die Konfiguration monozyklischer Pyranosen durch die strenge Bevorzugung von Substituenten an C<sub>5</sub> in äquatorialer Anordnung, sowie durch den Anomerieeffekt vorbestimmt.

Als weitverbreitetes Startmaterial wird Glucose gebraucht, und zwar wegen ihrer Verfügbarkeit, der grossen Zahl ihrer bekannten Derivate und der Leichtigkeit, mit welcher die Anordnung der OH-Gruppen ausgenützt werden kann. Die wichtigsten Vertreter der Glucose-Derivate sind «Diacetonglucose» und Methyl- $\alpha$ -D-glycopyranosid. Daneben sind aber auch Heptosen, Hexosen, Hexulose- und Pentosederivate als Ausgangsmaterialien denkbar. Diese Methode wurde anhand zahlreicher Beispiele erläutert, die nicht nur für den Zuckerchemiker, sondern für jeden synthetisch tätigen Organiker von Interesse sind.

Abschliessend sprach Prof. Dr. A. Fischli von der Firma F. Hoffmann-La Roche + Co AG Basel und der Universität Neuenburg zur «Anwendung enzymatischer Transformationen zwecks Bildung chiraler Bausteine in der Enantiomeren-Synthese».

Enzyme sind, vereinfacht ausgedrückt, aufgebaut aus einem Proteinskelett, welches katalytische Gruppen trägt (z. B. Seitenketten von Aminosäuren oder Coenzyme). Von besonderem Interesse sind sie, weil sie ein breites Spektrum von verschiedenen Transformationen katalysieren und Reaktionen um einen Faktor 10<sup>8</sup>–10<sup>14</sup> beschleunigen können. Normalerweise ist ein Enzym darauf spezialisiert, eine einzige spezifische Transformation durchzuführen, wobei die Reaktion oft regio- und stereoselektiv abläuft. Der stereospezifische Charakter der enzymatischen Transformation erlaubt die Bildung optisch aktiver Substanzen (Produkte) unter enantioselektiver Synthese oder spezifischem Angriff an nur einem der beiden Enantiomeren eines Razemates. Dabei weisen die benötigten Enzyme oft nur in der intakten Zelle eine genügende Stabilität auf; sie können in anderen Fällen aber auch in reiner Form «ex vivo» als Katalysatoren eingesetzt werden.

Nach einer schematischen Klassifizierung der Enzyme in Oxidoreductasen, Transferasen, Hydrolasen, Lyasen, Isomerasen, Ligasen usw. mit einigen Beispielen (Lysozym, Myoglobin usw.) kam der Vortragende dann auf die Methoden der enzymatischen Transformation zu sprechen. Arbeiten kann man einerseits mit intakten Zellen – wachsende Kulturen, ruhende Zellsuspensionen oder getrocknete Zellen – oder andererseits mit isolierten, gereinigten Enzymen (in Lösung oder in immobilisierter Form, wie adsorbiert oder kovalent an Träger gebunden). Die Methode mit wachsender Zellkultur sei hier kurz erläutert: Zuerst wird der benötigte Mikroorganismus in ein entsprechendes Medium gebracht, worauf das zu transformierende Material zur wachsenden Kultur gegeben wird. Man inkubiert nun die Zellmasse mit der Verbindung bis maximale Umsetzung erreicht ist. Repräsentatives Beispiel einer solchen Transformation ist die Umsetzung von Isobuttersäure mit «*Pseudomonas putida*» zu (S)- $\beta$ -Hydroxyisobuttersäure durch enantiospezifische Hydroxylierung der pro-S-Methylgruppe. Es resultiert optisch reines Material in chemischer Ausbeute von 48%.

Im letzten Teil seiner Ausführungen ging Prof. Fischli dann auf die wichtigsten Transformationen ein, die durch enzymatische Reaktionen ausgeführt werden können. Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass die meisten auf enzymatischem Weg hergestellten Verbindungen nur ein chirales Zentrum aufweisen; nur so wird eine potentiell vielfältige Anwendung möglich. Bei

Bausteinen mit mehreren chiralen Zentren – die an sich auch durch enzymatische Transformation gebildet werden können – sind der Anwendung der Methode engere Grenzen gesteckt.

Abschliessend darf festgehalten werden, dass Ziel und Zweck der diesjährigen Veranstaltung erreicht wurden. An die 200 Teilnehmer aus 7 Ländern liessen sich in den beiden Tagen des Seminars in die ausgezeichnet präsentierten Gebiete einführen. Der Dank des Komitees und der Anwesenden gebührte denn auch ganz uneingeschränkt den vier Referenten, die es verstanden hatten, der Zuhörerschaft eine umfassende Einführung in die vorgetragenen Wissensgebiete zu vermitteln. Dies gelang um so mehr, als den Teilnehmern zu Beginn des Symposiums die Referate in Buchform abgegeben wurden (Modern Synthetic Methods. Editor: R. Scheffold. Verlag Salle + Sauerländer, 1980). Dieses Buch – durchwegs in englischer Sprache verfasst – ermöglichte dem Chemiker einen problemlosen Einstieg in die Thematik der vorgetragenen Referate. Es enthält neben einem ausführlichen Literaturverzeichnis auch eine Liste derjenigen Firmen – SU Swedish National Development (Schweden) sowie Chemische Fabrik Uetikon, Ergotron, Metrohm und Fluka (alle Schweiz) –, die die für die behandelten Synthesen benötigten Reagentien und Apparate in ihrem Lieferungsprogramm führen. Wir dürfen föhlich gespannt sein auf die nächste Ausgabe der «Modern Synthetic Methods».

B. Uebersax

### Dr. Max Lüthi-Auszeichnung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Vorstand des SchV beschloss an seiner letzten Sitzung vom 19.9.80, dass in Erinnerung an den verstorbenen Ehrenpräsidenten des Chemiker-Verbandes und Gründer der ILMAC ein Preis zu schaffen sei. Dies geschieht in Erweiterung der Zweckbestimmung des *Wilhelm-Buser-Fonds*.

In Anbetracht des jahrelangen Wirkens von Dr. Lüthi als Dozent an der Ingenieurschule Burgdorf soll die «Dr. Max Lüthi-Auszeichnung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes» für hervorragende Diplomarbeiten, die an Chemieabteilungen Schweizerischer HTL durchgeführt wurden, ausgerichtet werden. Diese Anerkennung für besondere Leistungen junger Chemiker HTL ergänzt den «Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes» der der Förderung jüngerer Forscher an Hochschulen dient.

Grundlage für die Verleihung bildet das bestehende Reglement des «*Wilhelm-Buser-Fonds*» dessen Bestimmungen um folgenden Nachtrag ergänzt wurden:

*Dr. Max Lüthi-Auszeichnung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes*

*Zur Erinnerung an Dr. Max Lüthi in Anerkennung seiner Verdienste um den Chemiker-Verband und die Schaffung der ILMAC.*

*Die Dr. Max Lüthi-Auszeichnung wird verliehen für ausgezeichnete Diplomarbeiten, welche an Chemieabteilungen von anerkannten höheren technischen Lehranstalten der Schweiz ausgeführt werden. Die Auszeichnung umfasst eine Dr. Max Lüthi-Medaille und einen Barpreis von zur Zeit Fr. 1000.–.*

*Die Auszeichnung wird anlässlich der jeweiligen Diplomfeier oder an der Generalversammlung des Chemiker-Verbandes überreicht. An der GV wird über die Auszeichnungsverleihung berichtet und in der CHIMIA entsprechend publiziert.*

*Die Verleihung der Dr. Max Lüthi-Auszeichnung ist während 10 Jahren vorgesehen. Der Vorstand des Chemiker-Verbandes kann gegebenenfalls eine Verlängerung beschliessen.*

*Die notwendigen Mittel werden dem Buser-Fonds entnommen. Evtl. notwendige Kompensationen, zur Erhaltung des Buser-Fonds im vorgeschriebenen Rahmen, erfolgen durch entsprechende Überweisungen aus ILMAC-Erträgen.*

*Die Ausschreibung der Dr. Max Lüthi-Auszeichnung erfolgt in der CHIMIA und in Schreiben zuhänden der HTL Chemieabteilungen direkt. Von jeder Chemieabteilung können jedes Jahr 1–2 Diplomarbeiten, welche mindestens die Gesamtnote 5.5 erreichen, eingereicht werden.*

*Pro Kalenderjahr können in der Regel maximal 3 Auszeichnungen verliehen werden. Werden mehr Anträge eingereicht, unterbreitet die dafür eingesetzte Kommission Vorschläge zuhanden des Vorstandes des Chemiker-Verbandes. Dieser entscheidet endgültig über die Zahl und Auszeichnungsverleihungen überhaupt.*

*Alle mit der Dr. Max Lüthi-Auszeichnung verbundenen Arbeiten werden durch eine aus Vorstandsmitgliedern bestehende Kommission erledigt – z.B. Ausschreibung, Antragstellung zuhanden des Vorstandes und Übergabe der Auszeichnung.*

Die Vorsteher der Chemieabteilungen werden eingeladen – eine entsprechende Publikation erfolgt jeweils in der CHIMIA – Vorschläge einzureichen.

Bewerbungen mit Unterlagen (Antrag des Chemievorstehers, Kopie der Diplomarbeit, Curriculum des Kandidaten) sind einzureichen an:

Dr. Paul Rhyner, Im Rehwechel 19, 4102 Binningen/BL

### Distinction Dr. Max Lüthi de l'Association Suisse des Chimistes

Lors de sa dernière séance du 19.9.80, le bureau de l'ASC a décidé la création d'un prix en souvenir du défunt président d'honneur de l'ASC et fondateur de l'ILMAC. La création de ce prix intervient comme un élargissement des buts poursuivis par le Fonds Buser.

En raison de la longue activité du Dr. Lüthi en tant que docent à l'Ecole Technique Supérieure de Berthoud, la «Distinction Dr. Max Lüthi de l'Association Suisse des Chimistes» sera attribué à l'occasion de travaux de diplôme particulièrement brillants réalisés dans le département de chimie d'une ETS suisse. Cette reconnaissance de talents particuliers attribuée à de jeunes chimistes ETS complète ainsi le «Prix de l'Association Suisse des Chimistes» qui récompense les jeunes chercheurs des hautes écoles.

La base pour l'attribution du prix se fonde sur le règlement actuel du Fonds Wilhelm Buser augmenté de ce qui suit:

*Distinction «Dr. Max Lüthi» de l'Association Suisse des Chimistes*

*En souvenir du Dr. Max Lüthi et en reconnaissance de ses services auprès de l'Association Suisse des Chimistes et lors de la création de l'ILMAC.*

*La distinction «Dr. Max Lüthi» est décernée pour des travaux de diplômes particulièrement brillants réalisés dans le département de chimie d'une école technique supérieure suisse reconnue. La distinction comporte une médaille «Dr. Max Lüthi» et un prix fixé actuellement à Fr. 1000.-. Elle sera attribuée soit lors de la cérémonie de la remise des diplômes soit lors de l'assemblée générale de l'ASC. L'attribution sera communiquée à l'assemblée générale et publiée dans la CHIMIA.*

*L'attribution de la distinction est prévue pour une période de dix ans; le bureau de l'ASC pouvant décider d'une prolongation. Les moyens financiers seront tirés du Fonds Wilhelm Buser. Si nécessaire, ce dernier sera alimenté par les revenus de l'ILMAC.*

*La mise au concours de la distinction aura lieu par publication dans la CHIMIA et par lettres adressées au département de chimie des ETS. Un à deux travaux de diplôme ayant obtenue au moins la note 5,5 sur 6 peuvent être présentés chaque année par département. Il est prévu de décerner trois distinctions par année au maximum. La commission prévue à cet effet décidera du nombre de distinctions pouvant être attribuées dans le cas où il y a un plus grands nombre de propositions.*

*Toutes les activités reliées à l'attribution de la distinction seront faite par une commission composée de membres du bureau de l'ASC.*

Les chefs des départements de chimie seront invité à envoyer leurs propositions; par ailleurs la mise au concours sera publiée dans la CHIMIA.

Les candidatures accompagnées de la proposition du chef de département, d'une copie du travail de diplôme et du curriculum vitae du candidat sont à envoyer à:

Dr. Paul Rhyner, Im Rehwechel 19, 4102 Binningen/BL

### Neue Mitglieder

*Almqvist Karl Anders*, Ph. D. University of Lund (Schweden), Dr. Université de Genève, Département de Chimie organique, 30, quai Ernest-Ansermet, 1211 Genève

von *Ballmoss Roland*, dipl. Chem. ETH, Doktorand, Scheuchzerstrasse 143, 8006 Zürich

*Feichtinger Alfred*, Dr. Chem. Ing. ETH, Freudenberg 73, 5643 Sins  
*Firmenich Marie-Christine*, Cand. dipl. Chem. (Université de Genève), 150, route de Flonssant, 1231 Conches (GE)

*Graf Walter*, Dr. Chem. ETH, FLUKA AG, Chem. Fabrik, 9470 Buchs (SG)

*Hässig Robert*, dipl. Chem. HTL/ETH, Doktorand, Sandackerstrasse 4, 8200 Schaffhausen

*Kupfer Ernst*, Dr. sc. techn. (ETH) c/o Fa. Hoffmann-La Roche, Grenzacherstrasse 124, 4058 Basel

*Roduit Jean-Paul*, Dipl. Chem. (Université de Lausanne), Doktorand, chemin Bois-de-Vaux 11, 1007 Lausanne

*Rychener Martin*, dipl. Chem. Universität Bern, Bahnhofplatz, 3510 Konolfingen

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

## Chronik

### Ehrungen, Ernennungen

#### Zum 60. Geburtstag von Prof. Dr. Robert Schwyzer



Lieber Robert, am 8. Dezember 1980 feierst Du Deinen 60. Geburtstag. Einen solchen Tag bewusst zu begehen, bedeutet im Leben eines Wissenschaftlers Rückschau zu halten, aber auch den Blick auf neue Ziele zu richten. Du kannst auf eine reiche und erfolgreiche wissenschaftliche Tätigkeit zurückblicken. Wer Dich kennt, weiss, dass Du dieses nicht mit Selbstgefälligkeit, sondern mit Gelassenheit und Bescheidenheit tust. Das bisher Erreichte ist für Dich vielmehr die Grundlage für Zukünftiges, Neues, dem wie immer schon, Dein besonderes Interesse gilt. Wir, Deine Kollegen, wie auch Deine Mitarbeiter und Schüler, möchten, indem wir Dir unsere herzlichen Glückwünsche anbieten, diesen Tag zum Anlass nehmen, Dein Wirken als erfolgreicher Wissenschaftler und Hochschullehrer zu würdigen.

In Zürich geboren, konntest Du Deine frühe Jugend in den USA verbringen. Diese Zeit, reich an Erlebnissen und Erfahrungen und im Kreise einer aufgeschlossenen und naturwissenschaftlich interessierten Arztfamilie hast Du immer, wie in vielen Gesprächen betont, als etwas Besonderes empfunden. Nach der Primary School in den USA erwarbst Du im Jahre 1940 an der Kantonsschule in Zürich die Maturität und studierst zwischen 1941 und 1947 an der Universität Zürich Chemie. Von besonderem Einfluss auf den jungen Studenten war die Mitarbeit im Laboratorium von *Paul Karrer* während der Promotionsarbeit über Vitamine und Antivitamine (1947) und die anschliessende Assistententätigkeit (1945–1951), sowie ein Forschungsaufenthalt im Laboratorium von *A. I. Virtanen* (1951). Der Blick in die Welt der Naturstoffe wurde Dir eröffnet (Arbeiten über die Pteridine, Carotine, Corynanthein, Coenzym A u. a.). So ist es nicht verwunderlich, dass die besondere Liebe auch des Privatdozenten im Laboratorium von *Paul Karrer* (1951–1959) dieser Substanzklasse galt (Habilitationsschrift: zur Konstitution des Andrographolids, eines Bitterstoffs aus *Andrographis paniculata* Nees). Die Neigung zur Grundlagenforschung wuchs immer mehr und angeregt durch die Synthese von S-Acylderivaten des Pantetheins fiel 1953 auch die Entscheidung für Dein späteres Wirken als erfolgreicher Peptidchemiker. Studien über die aminolytischen Reaktionen bei den Pantetheinderivaten und anderer Thioester führten zu grundlegenden Arbeiten über die aktivierten Aminosäure- und Peptidester (Thioester, Cyanmethylester, Phenylester, p-Nitrophenylester) und zu dem Konzept ihrer Verwendung in der Peptidsynthese.

Es war ein glücklicher Umstand, dass in der pharmazeutischen Abteilung der Ciba-Aktiengesellschaft, Basel, ein starkes Interesse für synthetische, biologisch wirksame Polypeptide vorhanden war und Du nach Deinem Eintritt in die Ciba (1952) Deine Ideen in der Peptidsynthese im Rahmen der chemischen und biologischen Industrieforschung weiterführen und ausbauen konntest. Im Kreise begeisterter Mitarbeiter und Kollegen, der Herren *M. Feuerer*, *B. Iselin*, *H. Kappeler*, *B. Riniker*, *W. Rittel*, *P. Sieber* und *H. Zuber* entstanden, neben grundlegenden methodischen Arbeiten z. B. über wertvolle Aminosäure- und Peptid-schutzgruppen in den Jahren 1952–1963 auf dem Peptidgebiet Beiträge von internationaler Bedeutung. Die Synthese des Gramacidin S und anderer cyclischer Peptide, die Synthese von Hypertensin (Angiotensin) I und II, des  $\alpha$ - und  $\beta$ -MSH und als Krönung die des ACTH und seiner Analogen. Diese Pionierarbeiten brachten nicht nur Dir und der Ciba-Peptidgruppe weltweite Anerkennung ein, sondern sie führten, wie besonders im Falle des ACTH-Analogen,  $\beta^{1-24}$ Corticotropin zu pharmazeutischen Präparaten von erheblicher kommerzieller Bedeutung. Neben der anspruchsvollen Industriearbeit konntest Du zuerst als Privatdozent und ab 1960 als Assistenzprofessor Deine von Dir so geschätzte Lehrtätigkeit an der Universität Zürich weiterführen und eine ganze Reihe von Doktoranden betreuen. Deine ausgesprochene Neigung und Befähigung zur Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses in Forschung und Lehre und Dein Bestreben, wissenschaftliche Resultate und Erkenntnisse zusammenfassend und von der Grundlage her, frei von kommerziellen Überlegungen, verstehen zu wollen, verstärkten mit der Zeit Deinen Wunsch nach vollamtlicher Hochschultätigkeit. Während eines Studienaufenthaltes als Gastprofessor an der University of Washington, Seattle, konntest Du Dich auf eine solche verantwortungsvolle Tätigkeit vorbereiten. Im Jahre 1963 wurdest Du in Anerkennung Deiner wissenschaftlichen Verdienste als o. Professor für Molekularbiologie an die ETH Zürich berufen und von Schulratspräsident *Pallmann* mit der Gründung des Instituts für Molekularbiologie beauftragt. Mit Engagement hast Du Dich in der Lehre für das Gebiet der Molekularbiologie als interdisziplinäres Fach eingesetzt, das Nachdiplomstudium in Molekularbiologie wurde eingeführt. Die Nachdiplomausbildung der Studenten lag und liegt Dir bis heute besonders am Herzen. Dabei erscheint Dir besonders wichtig die Ausgewogenheit zwischen spezieller Forschungstätigkeit im Laboratorium

und allgemeiner, interdisziplinärer, solider Ausbildung der Doktoranden. In diesem auch menschlich sehr angenehmen Klima wurden im Laufe der Jahre eine Vielzahl von Doktoranden ausgebildet, die heute in den verschiedensten Bereichen, an der Hochschule, in Forschungsinstituten und in der Industrie tätig sind. Am Institut für Molekularbiologie und Biophysik bestehen heute nach dem Umzug auf den Hönggerberg und der Erweiterung des Instituts (1970) dank Deiner Weitsicht und kollegialen Einstellung 3 selbständige und international anerkannte Arbeitsgruppen. Deine reiche Erfahrung erlaubte Dir in kurzer Zeit Dein Forschungsteam aufzubauen. Mit Erfolg wird die Struktur und Funktion der Polypeptidhormone bearbeitet. Es ist müssig zu urteilen wo Dein grösseres Interesse liegt, in der biologisch aktiven Konformation oder in der biologischen Wirkung der Polypeptidhormone, beides gehört zusammen. Im ersteren Fall konzentrierten sich die Untersuchungen Deiner Arbeitsgruppe z. B. auf die Charge Transfer-Komplexe als konformationelle Messsysteme oder die Chiralität der Disulfid-Bindung, im letzteren Fall in steigendem Masse auf die Hormon-Rezeptor-Wechselwirkungen und das komplexe System des Hormon-Stimulus. Es gelangen interessante und wichtige Beiträge, u. a. die Synthese von Photoaffinitätsproben für das Studium der Hormon-Rezeptor-Wechselwirkungen, die Ermittlung von «message» Sequenzen in  $\alpha$ -MSH und ACTH, Aussagen über den molekularen Mechanismus der Hormon-Rezeptor Stimulation, Untersuchungen über Hormon-Carrier und Wechselwirkungen zwischen ACTH-Derivaten und lipid bilayer.

Es ist nur zu natürlich, dass ein so weit gefächertes intensives Schaffen auch Ehrungen einbrachte, so neben anderen den Werner-, Ruzicka-, Nägeli- und Stauffer-Preis. Wir Kollegen, Freunde und Schüler freuen uns mit Dir und Deiner Familie, wenn Du an Deinem 60. Geburtstag auf ein reiches und erfülltes Leben zurückblicken kannst. Wir wünschen dem Jubilar für die Zukunft alles Gute und erhoffen für Dich noch viele Jahre in Gesundheit und ein erfolgreiches, befriedigendes Wirken als Forscher und Lehrer.

H. Zuber

#### Marcel-Benoist-Preis

Der Preis 1979 der Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung der wissenschaftlichen Forschung geht an Prof. *Michel Cuénod*, den Direktor des Hirnforschungsinstituts der Universität Zürich. Die Verwaltungskommission der Stiftung ehrt damit einen hervorragenden Forscher, der wesentliche Beiträge zur Kenntnis der Gehirnfunktionen – insbesondere über den Stofftransport in Nervenzellen und über das Wesen von Neurotransmittern, d. h. den chemischen Mittlern der Signalübertragung im Nervensystem – geleistet hat.

#### Ruzicka-Preis 1980

Der schweizerische Schulrat hat den *Ruzicka-Preis 1980* für Chemie und die *silberne Ruzicka-Medaille* an Dr. *Ferdinand Näf* den 1940 in Winterthur geborenen Leiter eines Forschungslaboratoriums der Genfer Firma Firmenich, verliehen. Die Auszeichnung erfolgt in Würdigung von Näfs Arbeiten auf dem Gebiet organoleptisch aktiver Naturstoffe, insbesondere der Entwicklung regio- und stereospezifischer Methoden und ihrer Anwendung für synthetische Zwecke.

#### Otto-Warburg-Medaille

Die Deutsche Gesellschaft für Biologische Chemie verlieh die *Otto-Warburg-Medaille* an Prof. Dr. *Charles Weissmann*, ETH-Zürich, für seine hervorragenden Untersuchungen zur Genomorganisation und -funktion in Bakteriophagen und eukariontischen Organismen.

## Nobel-Preise 1980

### Chemie

Der Nobel-Preis für Chemie wurde zur Hälfte dem Amerikaner *Paul Berg* und zur anderen Hälfte gemeinsam dem Engländer *Frederic Sanger* und dem Amerikaner *Walter Gilbert* zugesprochen.

Die drei Chemiker haben Methoden entwickelt, die es ermöglichen, Struktur und Funktion der Desoxyribonucleinsäure (DNS), der Trägerin der Erbinformation, im einzelnen zu erfassen. Ihre Forschungsbeiträge haben die Kenntnis, wie die DNS das Werden und das Funktionieren der Zelle steuert, erheblich erweitert. Sie waren auch die Voraussetzung für die heute schon erreichten Erfolge bei der Gen-Manipulation (genetic engineering).

Professor *Berg* (54) von der Stanford-University war selber der erste, der ein Hybrid-DNS-Molekül (recombinant DNS) herstellte, also ein Molekül, das Teile der DNS von verschiedenen Arten enthält, z. B. von einem Bakterium und einem Virus.

Der Harvard-Professor *Gilbert* (48) und Professor *Sanger* (62) aus Cambridge (GB) entwickelten Methoden zur exakten Sequenz-Analyse der Nucleotid-Bausteine in der DNS. Mittels dieser Methoden konnte *Gilbert* die Struktur der Teile eines Bakterienchromosoms bestimmen, die das Ablesen der genetischen Information der DNS kontrollieren. *Sanger* gelang die erste vollständige Sequenz-Analyse eines DNS-Moleküls und zwar hat er die Reihenfolge der 5375 Bausteine der DNS eines Bakterienvirus ermittelt.

*Sanger* hatte bereits 1958 den Nobel-Preis für Chemie erhalten, damals für seine Arbeiten über die Struktur von Proteinen.

### Physik

Der Nobel-Preis für Physik wurde zu gleichen Teilen den beiden amerikanischen Physikern *James W. Cronin* und *Val L. Fitch* zugesprochen.

*Cronin* (49), der an der Universität von Chicago lehrt, und *Fitch* (57), der Professor an der Princeton University ist, entdeckten 1964 bei Versuchen mit neutralen K-Mesonen – überaus kurzlebigen Teilchen, denen eine Schlüsselstellung im Zusammenspiel der Kräfte im Atomkern zukommt –, dass diese nicht wie von der Theorie vorausgesagt in drei, sondern in zwei Pi-Mesonen zerfallen können. Dies bedeutet eine Verletzung der Unveränderlichkeit (sogenannte Invarianz) dieser Reaktion gegenüber der Zeitumkehr, also eines grundlegenden Symmetrieprinzips der Physik. Dies ist unter anderem auch für die Kosmologie von grosser Bedeutung. Insbesondere kann daraus die Evolution des Universums unmittelbar nach dem sogenannten Urknall abgeleitet werden. Man nimmt an, dass sich ursprünglich genau gleich viel Materie wie Antimaterie bildete. Aufgrund der Arbeiten von *Cronin* und *Fitch* wurde erklärbar, warum sich in dem ursprünglich sehr heissen und symmetrischen Universum Materie und Antimaterie nicht sofort gegenseitig auslöschten (sog. Annihilation), sondern sich teilweise «entmischten» und getrennt weiterexistieren konnten.

## Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten (SVF)

### SVF-Herbsttagung 1980

#### Das Färben von Wolle und ihren Mischungen

Nach langem Unterbruch war die SVF wieder Gast im Zürcher Kongresshaus, wo der Präsident der SVF, *A. Braschler*, vor ca. 130 Teilnehmern die Herbsttagung vom 6. September 1980 mit dem Thema «Wolle» eröffnen konnte. Es ist an dieser Stelle regelmässig über die SVF-Tagungen und hin und wieder auch über aussergewöhnliche Begleitumstände berichtet worden. So mag beispielsweise an jenen Winter erinnert werden, als sich die Zürcher Bevölkerung auf dem zugefrorenen See – es war «See-gröni» – tummelte, während die SVF-Tagungsteilnehmer sich im Kongresshaus eher heisseren Themen widmeten. Nun, auch

dieses Jahr ist von gewissen Begleitumständen – wenn auch von weit weniger erfreulichen – zu berichten und manch einer der Tagungsbesucher wird bei einem Stadtbummel die Schäden dieser «Aktivitäten», nämlich der Jugendkrawalle, beobachtet haben. Es ist nicht Aufgabe dieses Berichtes, sich zu solchen Vorkommnissen zu äussern, doch sei auch die Betroffenheit unserer Gäste nicht verschwiegen, die sich in der fast ausgestorbenen Innenstadt angesichts zerschlagener Schaufensterscheiben und ausschwärmender Polizeitruppen unter ihnen breit machte. Bleibt zu hoffen, dass Demokratie und Vernunft die Oberhand behalten und die «Stadt in Tränen» bald wieder aufatmen kann. Der erste Vortrag dieser Wolltagung befasste sich mit der *HT-Färberei und Polyester/Wolle-Mischungen*; der Referent, *G. Römer* (Ciba-Geigy), konzentrierte sich dabei auf die Chemie und Beschaffenheit des für ein solches Verfahren notwendigen Wollschutzmittels. Bis 1976 versah vorwiegend Formaldehyd diese Funktion, indem es durch Anlagerung und Quervernetzung die hydrolyseempfindlichen Gruppen der Wolle blockiert und dadurch ihre Hochtemperatur-Beständigkeit erhöht. Ein neues Wollschuttmittel basiert auf einem polyvalenten Kunstharz-Vorkondensat, dessen Reaktionsverhalten auf die temperatur- und zeitabhängige Reaktionsbereitschaft der Wolle abgestimmt ist. Es erfüllt damit eine von der Praxis geforderte Reihe von Eigenschaften, nämlich keine Geruchsbelästigung durch Formaldehyd; eine bessere Beständigkeit formaldehydempfindlicher Farbstoffe in allen Temperaturbereichen; eine grössere Sicherheit vor Wollschädigung bei verlängerter Färbezeit, wie sie z. B. durch Nuancieren oder Egalisieren notwendig wird; schliesslich liefert eine Färbung unter Verwendung eines solchen Kunstharz-Vorkondensates einen weicheren Warengriff als im Falle des Einsatzes von Formaldehyd. Im weiteren Teil seines frei und rhetorisch sicher vorgetragenen Referates kam *G. Römer* dann auf die Untersuchungs-Ergebnisse über die Reaktionsdynamik von Wollschädigungs- und Wollschutzreaktionen zu sprechen, die u. a. auch mit Hilfe von radioaktiven Verbindungen zur Feststellung gebundener Wirksubstanzen aufgeklärt worden waren. Auf die Diskussionsfrage nach den wichtigsten und aussagekräftigsten Kriterien, mit denen die Wollschädigung gemessen und definiert werden könne, wurde festgestellt, dass technologische Daten den Abnehmer zwar nur wenig interessierten, Berstdruck-Werte und Gewichtszunahme aber doch wichtige Daten zur Quantifizierung von Wollschädigung und Wollschutz darstellten.

Den «*Oekonomischen Einsatz von Reaktiv-Farbstoffen auf Wolle/Baumwolle-Mischungen in Färbung und Druck*» beschrieb anschliessend *H. Putze* (Hoechst AG). Zum Färben solcher Faser-mischungen, die in letzter Zeit wieder vermehrt im Markt mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis anzutreffen sind, bieten sich zahlreiche Möglichkeiten an. Eine davon, vor allem für brillante und satte Töne mit guten Gebrauchsechtheiten, ist die Reaktiv-Färbung, die ohne Schädigung der Wolle diskontinuierlich möglich ist. Vinylsulfon-Farbstoffe geben nach dem für Zellulosefasern üblichen Einbad-Klotz-Aufdock-Verfahren unter Zusatz von Wasserglas und Natronlauge bei einer Fixierzeit von 24 Stunden gute Ton-in-Ton-Färbungen. Das Verfahren ist, so betonte der Referent, verblüffend einfach: Farbstoffe und Alkali werden getrennt zubereitet und vor Beginn des Foulardierens, ohne ein Dosiergerät zu verwenden, miteinander vermischt. Es wird geklotzt, aufgedockt und während 24 Stunden fixiert. Da die alkalische Behandlung ausschliesslich bei Raumtemperatur erfolgt, tritt keine Faserschädigung ein. Als besondere Vorteile nennt *H. Putze* denn auch folgende weitere Aspekte: Ein geringer Energiebedarf ist einem niedrigen Arbeitsaufwand verbunden. Die gute Reproduzierbarkeit gewährleistet eine hohe Betriebssicherheit und eine hohe Farbausbeute ergibt eine günstige Kostenkalkulation. Einen optimalen Tonausgleich auf den beiden Faseranteilen erhält man, wenn die Wolle gechlort und damit die Affinität zu den Farbstoffen erhöht wurde. – Im Druck auf Halbwole werden für die Vinylsulfon-Farbstoffe sowohl das Einphasen- als auch das Zweiphasen-Dämpf-Verfahren empfoh-

len. Für die Sattdampfifixierung sind 5–8 Minuten Dämpfzeit erforderlich, bei der Zweiphasenfixierung genügen bereits 20–40 Sekunden bei 120°C.

Über «Probleme beim Färben und beim Erreichen der Echtheiten von Superwash-Wolle» sprach nach der Pause Dr. H. Egli (Sandoz AG). Er zeigte zunächst die Schuppenstruktur des Wollhaares, auf die ihre Eigenschaft des Filzens zurückzuführen ist. Dieser Vorgang kann mit Hilfe von Oxydationsmitteln, vor allem mit Chlor, vermindert werden, eine Erkenntnis, die man sich für moderne pflegeleichte Wollartikel, in grossem Ausmass für Strickwolle, zunutze macht. Mit solchen «subtraktiven» Verfahren ist je nach Stärke der Behandlung ein Gewichtsverlust, eine gewisse Griffbeeinträchtigung und die Veränderung anderer wichtiger Wolleigenschaften verbunden. Für die Herstellung maschinen-waschbarer ungeschädigter Wolle sind daher zahlreiche andere Verfahren erarbeitet worden, wovon sich einige bewährt haben und berechtigt sind, mit dem IWS-Label «Superwash» gekennzeichnet zu werden. Die wichtigsten Verfahren sind die Chlor/Kunstharzverfahren, die eine oberflächliche Chlorierung mit einer Kunstharzaufgabe kombinieren. Sogenannte «additive» Verfahren erreichen den Filzfrei-Effekt unter Umgehung der Chlorbehandlung mit Hilfe spezieller Kunstharze. Sie werden als Polymere oder Vorpolymere aufgebracht und anschliessend auf der Faser gehärtet. Damit ein Wollartikel mit der IWS-Superwash-Etikette ausgezeichnet werden kann, muss er Mindestnoten in der Waschechtheit Nr. 193 und in der Schweissechtheit Nr. 174 aufweisen. Diese Anforderungen lassen sich, wie Dr. Egli anhand illustrativer Dias darlegte, neuerdings auch mit Walk- und Metallkomplex-Farbstoffen erfüllen. Voraussetzung ist hierzu einmal ein neu entwickeltes Egalisierungsmittel, das die Ziehgeschwindigkeit der 1:2-Metallkomplex-Farbstoffe bremst, die Migration fördert und so für eine gleichmässige Farbstoffverteilung auf der Ware sorgt, zum anderen ein neuartiges Fixiermittel, das den Farbstoff fixiert, den die kationische, amorphe Polyamidschicht auf der ausgerüsteten Faser in einer Überkonzentration enthält und der für die Nassechtheiten solcher Färbungen verantwortlich ist. Die Folge dieser Farbstoff-Fixierung ist eine massive Verbesserung der erwähnten Nassechtheiten. Mit einem einfachen Modellversuch, bei dem ein Baumwoll-Gewebe mit Hercosett 57 (Hercules Powder Co.) ausgerüstet, mit einem Metallkomplex-Schwarz gefärbt und dann mit dem neuen Fixiermittel nachbehandelt worden war, konnte Dr. Egli auf eindruckliche Art und Weise seine Darlegungen belegen.

Mit diesen Vorträgen, die in der Dezember-Nummer der «Textilveredlung» in extenso erscheinen werden, hat der SVF die Basis für ein Seminar geschaffen, das im Dezember 1980, ebenfalls mit dem Thema «Wolle» in Boldern stattfinden wird. Wir sind überzeugt, dass mit dieser kombinierten Veranstaltung wieder einmal Gelegenheit geboten wird, das Neueste über eine alte Faser kennenzulernen (und dabei festzustellen, dass auch auf einem Fasersegment mit nur begrenztem Wachstum Neuentwicklungen nicht ausbleiben).

### 10 years Federation of European Chemical Societies (FECS)

A number of chemical societies in Europe in the mid-sixties felt that it would be beneficial for the promotion of chemical science in Europe to establish a Federation of European Chemical Societies. The organisational basis for the Federation was prepared by a steering committee composed of seven members, mainly officers of chemical societies from seven different European countries. The inaugural meeting finally took place on 3 July, 1970, in Prague with 17 chemical societies as founder members.

The Federation of European Chemical Societies now exists for 10 years, and it can be stated with satisfaction that it has developed as expected, and that it has achieved a scope of activities

which indeed meets the principles set up for the work of the Federation. It now has 30 member societies from 24 countries embracing almost the whole of Europe, and 7 Working Parties dealing with special aspects of chemistry as a science or as a profession have been established during the 10 years of FECS-activities, some of them almost immediately after the establishment of the Federation. The work of the Working Parties contributed considerably to the overall activities of the Federation reflecting also positively to the member societies by producing relevant information for their use.

The governing bodies of the Federation are the General Assembly, the Executive Committee and the Advisory Board. The administration is carried out by two secretariats taken over by the Hungarian Chemical Society and by Gesellschaft Deutscher Chemiker.

During the ten years of its existence the Federation or its Working Parties have initiated a number of conferences or symposia, and it has also granted FECS sponsorships to outstanding national and international events organized by member societies. In addition to that FECS has prepared several FECS Conferences dealing with very special topics of chemistry with a limited number of participating specialists. – These manifestations of the Federation have in particular served for the benefit of still better dissemination of scientific knowledge and development among European chemists.

The Federation maintains good relations with other international bodies, particularly with the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), and UNESCO, with which it has carried out some joint projects.

The successful activities of the Federation during the first 10 years proved that the idea to create the Federation was right, and thus they will provide the basis and the guarantee for the continuation of work in future. The Federation in fact has contributed to better cooperation among chemists in Europe, to better exchange of opinions and information and to improve the image of European chemistry. It has a firm place among the international bodies devoted to chemistry, and it enjoys a high and worldwide estimation.

## Veranstaltungen

### Inland

*Basler Chemische Gesellschaft.* 4. Dez. 1980: Prof. Dr. C. H. Eugster (Institut für organische Chemie der Universität, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich): Neues über Blütenfarbstoffe, oder kann und darf unsere Chemie noch scientia amabilis sein? (Um 16.45 Uhr im Auditorium Roche, Eingang Hochhaus, Grenzacherstrasse, Basel.)

*Berner Chemische Gesellschaft.* 26. Nov. 1980: Prof. Dr. C. K. Jørgensen (Chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève, 1211 Genève 4): Electron Transfer Spectra and Solar Energy. – 10. Dez. 1980: Dir. Dr. R. O. Studer (F. Hoffmann-La Roche + Co., 4002 Basel): Diagnostica: Probleme aus der Sicht des Chemikers. – (Jeweils Mittwoch um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16, Erdgeschoss Nordblock der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern.)

*Chemische Gesellschaft Fribourg.* 25. Nov. 1980: Prof. Dr. A. Lattes (Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionels, Université Paul Sabatier, Toulouse): Réarrangement photochimique des oxaziridines: Photo-Beckmann et contrôle stéréoelectronique. – 2. Dez. 1980: Dr. F. L'Eplattenier (Division Kunststoffe und Additive, Ciba-Geigy AG, Basel): Chimie de coordination et recherche industrielle. – 16. Dez. 1980: Dr. R. Imhof (Pharmazeutische Forschung C, F. Hoffmann-La Roche AG, Basel): Entwicklung strukturell neuer Antipsychotika. – (Jeweils um 17.15 Uhr im Grossen Hörsaal der Chemischen Institute, Pérolles, Fribourg.)

*Société Vaudoise des Sciences naturelles.* 26. Nov. 1980: Prof. *Armand Lattes* (Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, Université Paul Sabatier, Toulouse): La récupération assistée du pétrole ou «Prendre le pétrole là où il se trouve» – 10. Dez. 1980: Prof. *Vladimir Prelog*, *Prix Nobel 1975* (Laboratorium für Organische Chemie ETH Zürich): Chiral Ionophores in Membranes. – (Jeweils 17.15 Uhr im Auditoire C, Collège pro-pédeutique, Université de Lausanne-Dorigny.)

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 19. Nov. 1980: Prof. Dr. *J. H. Ammeter* (Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich): Stereochemisch und elektronisch labile Metallkomplexe. – 3. Dez. 1980: Prof. Dr. *P. B. Weisz* (Mobil Oil Corp., Princeton USA): Catalysis, an Interdisciplinary Science. – 10. Dez. 1980: Prof. Dr. *K. L. Kompa* (Projektgruppe für Laserforschung Max-Planck-Gesellschaft Garching bei München): Analytische und synthetische Laserchemie: Neuere Entwicklungen. – 17. Dez. 1980: Prof. Dr. *E. Abel* (Department of Chemistry, University of Exeter, England): Ligand Inversion and Commutation in Metal Complexes. (Jeweils Mittwoch, um 17.15 Uhr im Hörsaal CAB D2 des Chemie-Altbaus der ETH, Universitätsstrasse 6, 8092 Zürich.)

*Photographisches Kolloquium Zürich.* 4. Dez. 1980: Dr. *I. Scollar* (Bonn): Geometrische Online-Korrektur digitalisierter Luftaufnahmen. – 18. Dez. 1980: Dr. *O. Saxton* (Cambridge): Computerized Image Processing for Electron-Microscopy. (Jeweils um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26.)

## Makromolekulare Kolloquien

(Wintersemester 1980/1981)

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH-Zürich, Sektion Makromolekulare Wissenschaften

*Vortragsort:* Hörsaal CAB D28  
Chemiegebäude der ETH-Z  
Universitätsstrasse 6, Zürich

*Zeit:* Jeweils Donnerstag, 17.15 Uhr

Jedermann ist herzlich eingeladen.

Das Programm kann beim Sekretariat von Prof. *P. Pino* (Laboratorium für Technische Chemie, Universitätsstrasse 6) bezogen werden.

## Kolloquium für Materialwissenschaften

(Wintersemester 1980/1981)

*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

*Zeit:* Jeweils Mittwoch, 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. 01 823 55 11 mitzuteilen. Eintritt frei.

## Unternehmensführung

*Nachdiplomstudium für technische Kader an der Ingenieurschule Burgdorf*

Der Gedanke eines Nachdiplomstudiums Unternehmensführung für Ingenieure und Naturwissenschaftler ist aus der Erkenntnis gewachsen, dass die Anforderungen an das wirtschaftliche Können und Verständnis der Führungskräfte gerade für diesen Personenkreis in Unternehmen und Verwaltungen sehr rasch zu-

nehmen. Zusätzlich zum technischen Wissen wird von Ingenieuren vermehrt die Mitarbeit bei der Lösung unternehmerischer Probleme gefordert.

Die heutigen Ausbildungsprogramme an höheren Technischen Lehranstalten erlauben die Berücksichtigung dieser unternehmerischen Belange aus zeitlichen und sachlichen Gründen nicht. Praxis und Erfahrung im technischen Bereich, Verständnis des erlebten Betriebsablaufes und des Unternehmens werden aber als notwendig angesehen, um die technische Ausbildung im wirtschaftlichen und unternehmerischen Bereich sinnvoll zu ergänzen.

*Zielgruppe:* Das einjährige Nachdiplomstudium Unternehmensführung der Ingenieurschule Burgdorf richtet sich an Absolventen Höherer Technischer Lehranstalten und Technischer Hochschulen, die etwa 2–3 Jahre in der Praxis tätig waren. Ebenfalls angesprochen werden Ingenieure, die bereits eine Kaderposition innehaben und sich mit diesem Studium das neueste Führungswissen aneignen wollen.

Aus dieser Erkenntnis heraus und gestützt auf das eidgenössische Berufsbildungsgesetz erteilte die Volkswirtschaftsdirektion des Kantons Bern der Ingenieurschule Burgdorf den Auftrag, ein Nachdiplomstudium für Unternehmensführung durchzuführen.

*Ziel des Studiums ist es:* Ingenieure intensiv und praxisbezogen auf unternehmerische Führungsaufgaben vorzubereiten. Die vermittelten Grundlagen und Erfahrungen sollen den Absolventen die Möglichkeit geben, ihren zukünftigen Aufgaben gerecht zu werden und als Nachfolge- und Nachwuchskräfte in erweiterte Führungsfunktionen des Unternehmens hineinzuwachsen.

Der Bereich, der in diesem Studium angesprochenen unternehmerischen Probleme, umfasst:

- die Grundsätze der Führung, der Unternehmensplanung und Betriebsorganisation.
  - den wirtschaftlichen Einsatz der Produktionsmittel und die Kenntnis der Einflüsse des Marktes.
  - der rechtlichen, finanziellen und gesellschaftlichen Aussenbeziehungen des Unternehmens auf die Unternehmenspolitik.
- Die Spannweite reicht von der Festlegung der Absatzpolitik und Produktion bis zur Erfassung der wesentlichen externen und internen Steuerungs- und Kontrolldaten.

Dazu gehört auch die rationelle Gestaltung des Informationsflusses und die Pflege des Betriebsklimas im Unternehmen.

*Programm:* Im Gegensatz zu anderen Ausbildungsmöglichkeiten dieser Art handelt es sich in Burgdorf um ein Ganztagsstudium mit durchschnittlich 35 Wochenstunden. Der Unterricht wird von Lehrkräften getragen, die selbst in leitenden Funktionen in der Wirtschaft tätig sind und über umfangreiche Berufserfahrung in der Industrie oder Dienstleistungsbetrieben verfügen.

Um den Studierenden die Teilnahme zu erleichtern, wurde das Studium in vier thematisch abgegrenzte Quartale gegliedert. Die vier Quartale können zusammenhängend oder im Zeitraum von 3 Jahren einzeln absolviert werden.

Das Studium ist zeitlich und sachlich wie folgt gegliedert:

### 1. Quartal:

Volkswirtschaftliche, rechtliche und Versicherungsfragen, Fragen der Geldwirtschaft, Unternehmensformen, -politik, -organisation und Unternehmensplanung, Sozialpartner, Sicherheit und Umweltschutz.

### 2. Quartal:

Persönliche Arbeitstechnik, Grundsätze der Mitarbeiterführung und Betriebsorganisation, Personalwesen und Entlohnungsfragen.

### 3. Quartal:

Rechnerische Grundlagen, Finanzwesen, betriebliches Rechnungswesen, Informationsbedürfnis und Informationsfluss. Systemanalysen und Methoden, Computereinsatz im Unternehmen.

**4. Quartal:**

Marketing, Produktentwicklung und -gestaltung, Produktionsplanung, Produktion, Termin- und Qualitätssicherung, Arbeitsplatzgestaltung, Rationalisierung, Maschinen und Anlagen, Materialbewirtschaftung.

Erste Erfahrungen ergeben folgendes Bild: Das Durchschnittsalter der 24 Teilnehmer des 1. Studienganges, bei denen die Fachrichtung Chemie vertreten ist, liegt bei 31 Jahren. Die durchschnittliche Berufserfahrung nach dem Studium beträgt 4 1/2 Jahre.

Die Anmeldefrist für den 2. Kurs läuft bis 1. Dezember 1980. Auskünfte durch das Sekretariat der Ingenieurschule Burgdorf, Pestalozzistrasse 20, 3400 Burgdorf. Tel. 034/22 61 61.

**Ausland****3. International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS)**

Das wissenschaftliche Komitee der 2. IRIS-Konferenz in Göttingen hat beschlossen, das 3. International Symposium on Inorganic Ring Systems in Österreich abzuhalten. Das Organisationskomitee (Leitung Prof. Hengge, Institut für Anorganische Chemie der TU Graz) teilt nun mit, dass das Symposium vom 17. bis 22. August 1981 in Graz abgehalten wird. Interessenten wenden sich wegen weiterer Informationen direkt an:

Prof. Dr. E. Hengge, Institut für Anorganische Chemie der TU Graz, Stremairgasse 16, A-8010 Graz.

**Buchbesprechungen****Wasser, Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Virologie, Biologie**

Von Karl Höll. 6. Auflage. XXII, 518 Seiten, 15 Abb. 1979. Walter de Gruyter Berlin/New York. Gebunden Preis DM 118,-. Der vorliegende Band ist gegenüber der 5. Auflage von 1970 um ca. 100 Seiten erweitert worden.

Der 1. Teil (Hauptteil) «Chemie des Wassers» befasst sich im wesentlichen mit der Untersuchung, Beurteilung und Aufbereitung von Trinkwasser. Der Analytik und Beurteilung von Schwimmbadwasser, Wasser für Bauzwecke, Oberflächenwasser, Mineral- und Heilwasser wird zudem in einzelnen Unterkapiteln genügend Rechnung getragen.

Die Teile 2 bis 4 umfassen die Untersuchung und Beurteilung von Abwasser sowie die Bakteriologie, Virologie und Biologie des Wassers.

Nebst einer umfangreichen analytischen Methodensammlung enthält das Buch ein separates Kapitel mit den Herstellungsvorschriften für die benötigten Reagenzien. Unverständlich ist, dass sich der Autor bei der Angabe der Untersuchungsergebnisse nicht den SI-Einheiten angepasst hat. Als äusserst nützlich können die am Ende jedes Teiles angeführten, nach Kapiteln gegliederten Literaturverzeichnisse bezeichnet werden, die einen Einstieg in weiterführende Fachliteratur erleichtern. Eine Übersicht über die wichtigsten Zeitschriften des Wasserfachs ist ebenfalls vorhanden. Das Buch ist zudem äusserst praxisbezogen und enthält viele Hinweise auf Bezugsquellen von Geräten und Aufbereitungsanlagen.

Es ist verständlich, dass die Behandlung eines derart grossen Stoffgebietes nicht überall ins Detail gehen kann. In der grossen Zahl von aneinandergereihten Aussagen (z. T. unterstützt durch Literaturzitate) sind auch persönliche Ansichten des Verfassers enthalten, mit denen man sich nicht immer einverstanden erklären kann. Das ändert aber nichts an der Tatsache, dass die vorliegende 6. Auflage als gute Einführung in die Probleme der Wasseruntersuchung und -beurteilung empfohlen werden kann und für den Spezialisten auf diesem Gebiet auch weiterhin zur Pflichtlektüre gehören dürfte.

U. Lienhard

**Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie**

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Os-Osmium. Suppl. Vol. 1. Von William P. Griffith + Christoph J. Raub. 1980. 140 Ills., 18 Tab., XXIII+347 p. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Geb. DM 798,-.

Die Zusammenstellung der Literatur über Platinmetalle bildet gegenwärtig einen der Schwerpunkte des Gmelin Institutes, liegt doch die letzte Ausgabe über die Chemie dieser Elemente rund 40 Jahre zurück. Als drittes Element wurde nach Ruthenium und Iridium jetzt auch Osmium bearbeitet. Der neue Band enthält die vier Kapitel «The Metal», «Osmium Alloys», «Osmium Compounds» und «Coordination Compounds of Osmium». Die Einteilung des Stoffes in den beiden letzten Kapiteln ist teilweise etwas willkürlich, indem beispielsweise alle Halogenkomplexe im 3. und nicht im 4. Kapitel behandelt werden. Nicht erfasst ist die organometallische Osmiumchemie, die in einem späteren Band zusammengestellt werden soll. In der letzten Zeit sind vor allem Osmiumlegierungen und die Komplexchemie dieses Elementes mit seiner Vielfalt von Oxidationsstufen (-II bis +VIII) intensiv bearbeitet worden. Verfasst von Experten, die selbst aktiv auf dem Gebiet tätig sind, bietet der Band eine gut präsentierte lückenlose und aktuelle Zusammenfassung über den heutigen Stand der Osmiumchemie.

A. Ludi

**Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie**

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Aufl. Mn-Mangan/Manganese. Teil A: Geschichte, Vorkommen. Bearb.: Karl Rumpf. 1980. 7 Fig., 7 Tab., XVI+217 S. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Geb. DM 551,-.

Der vorliegende Band «Mangan» A1 hat die Geschichte des Mangans und seiner Verbindungen zum Inhalt. Seit Jahrtausenden werden durch Manganoxidzusätze in keramischen Glasuren und Gläsern Farb- und Entfärbungseffekte erzielt. Fein zerriebener Braunerstein war vor drei- bis viertausend Jahren Bestandteil von Augenschminke in Ägypten. Manganknollen, heute ein Schlagwort, wurden vor über hundert Jahren entdeckt. Als Entdecker des Manganmetalls gilt I. G. Kaim mit seiner 1770 erschienenen Dissertation «De Metallis Dubiis». Das sind einige Beispiele aus der Fülle des historischen Materials. Literaturzitate sind zahlreich; es werden sowohl Übersetzungen wie Originalarbeiten zitiert. Der Band ist eine Fundgrube für geschichtlich Interessierte. Obschon die Literatur bis 1980 ausgewertet wurde, scheint die Gegenwart nicht ganz erreicht worden zu sein. Über die Bedeutung von Manganoxiden in Batterien werden weniger Zeilen geschrieben als über die familiären Verhältnisse von I. G. Kaim.

H. Güdel

**Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung**

von Hartmut v. Kienle und E. Bäder. 1980. X + 213 Seiten, 97 Abb. + 33 Tab. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart. Preis DM 68,-.

Das Buch bildet eine Einheit, indem es praktisch das ganze Fachgebiet erfasst, von der Herstellung der Aktivkohle bis zu verschiedenen Anwendungen, unter Berücksichtigung der Methoden zur Charakterisierung ihrer physikalischen und technischen Eigenschaften. Es handelt sich um ein übersichtlich gegliedertes und leicht lesbares Werk, das man zugleich als Einführung in den Fachbereich der Aktivkohle und Werbeschrift für diesen Stoff bezeichnen kann, das letztere im positiven Sinn. Das Buch weist jedoch einige Schwächen in den Abschnitten, die sich mit Adsorptionstheorien und ihrer Anwendungen abgeben (in Kapiteln 2 und 5), auf. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass auf diesem Gebiete die Fachliteratur der 70er Jahre scheinbar vernachlässigt wurde. Es werden deshalb Methoden beschrieben zur Charakterisierung der Sorptionseigenschaften der Aktivkohlen (BET, Porosimetrie, t-Methode), deren Wert sich in den letzten Jahren als beschränkt oder fraglich erwiesen hat, und die durch neuere Begriffe und Zusammenhänge verbessert wurden. Abgesehen davon handelt es sich um ein Buch, das sich dem Laien sowie dem Fachmann empfehlen lässt. F. Stöckli und U. Huber

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Sicherheits-Gaswäscher nach Trefzer «System Ciba-Geigy»

R. Trefzer\*  
Ciba-Geigy AG, Basel

Bei den bisher bekannten Gaswaschapparaturen konnte die nötige Betriebs- und Unfallsicherheit nur mit erheblichem apparativem Aufwand erreicht werden. Die neuen kompakten Sicherheits-Gaswäscher (SGW) zeichnen sich durch universelle Einsetzbarkeit aus, bei optimaler Betriebs- und Unfallsicherheit sowie minimalem Raumbedarf. Entsprechend den vielseitigen Einsatzgebieten stehen Modelle für Gasdurchsätze von 0,5–40 m<sup>3</sup>/h und verschiedener Ausführung zur Verfügung, die üblicherweise aus Borosilikatglas hergestellt werden. Diese wurden von den Lizenznehmern<sup>1</sup> an derACHEMA und ILMAC durchgeführt (vgl. Abb. 1).



Abb. 1: ACHEMA 1979

Die neuen SGW können in der Laboratoriums-, Pilot Plant- und Betriebstechnik zum Waschen, Trocknen und Nassentstauben von Gasen eingesetzt werden, ebenso zum Herstellen von Gasgemischen durch Vorgabe flüchtiger Waschflüssigkeiten, wie z.B.: SO<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, Amine. Im weiteren erfüllen sie noch wichtige ökologische Funktionen beim Absorbieren von toxischen

\* R. Trefzer, dipl. Chem. HTL, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

<sup>1</sup> Corning Glass Works (QVF Glastechnik Wiesbaden, Quickfit, Pyrex etc.)  
E. Keller & Co. AG Basel, für die Schweiz

und aggressiven Abgasen bei Entlüftungsleitungen von Reaktionsapparaturen und Tankanlagen, wie z.B.: NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HCN, HCl, HBr, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Mischsäure, Merkaptane.

Im Vergleich zu den konventionellen aufwendigen Gaswaschapparaturen bieten die von Ciba-Geigy patentierten und seit Jahren weltweit im Konzern in Forschungslaboratorien bis zu grosstechnischen Anlagen eingesetzten SGW folgende wesentliche Vorteile:

- Hohe Betriebssicherheit
- Optimaler Unfallschutz
- Intensive Gaswäsche
- Betriebsmodelle mit zwei Waschräumen für wechselseitige Gasströmungsrichtungen
- Raumsparende kompakte Apparatur
- In einer Einheit Gaswasch- und Sicherheitsräume mit Über- und Unterdrucksicherheit
- Rationelle Arbeitstechnik
- Einfache Montage

Diese Vorteile wurden durch eine neuartige Kombination physikalischer Funktionen erreicht, welche die Basis sind für die Art, Wahl, Grösse und gegenseitige Abhängigkeit der axial angeordneten Konstruktionselemente.

### Sicherheits-Funktionsprinzip

Bei spontan entstehendem Über- oder Unterdruck kann die oft sehr aggressive Waschflüssigkeit nicht aus dem SGW herausgedrückt oder gesogen werden. Nach dem Druckausgleich fliesst die Waschflüssigkeit zwangsweise in den Waschraum zurück. Ebenso ist auch das direkte Eindringen von Reaktionsmedium in die Waschflüssigkeit nicht möglich.

Bei zu grossem Gasdurchsatz sowie bei spontanem Überdruck auf der Gaseintrittsseite oder bei spontanem Unterdruck auf der Gasaustrittsseite werden die mitgerisenen Waschflüssigkeits-Spritzer im Sicherheitsraum beim Gasaustritt abgetrennt.

Das Sicherheits-Volumen entspricht ungefähr dem dreifachen Waschflüssigkeits-Volumen.

### Labormodelle (vgl. Abb. 2)

Aus Sicherheitsgründen sind die Labormodelle in einem Stück gefertigt.

Die Wasch- und Reinigungsflüssigkeiten werden durch den Labyrinth-Spritzschutz

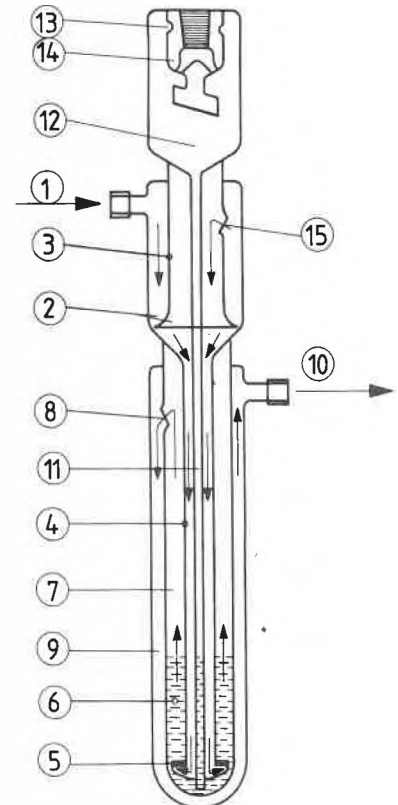


Abb. 2: Labormodell

Die in einem Stück gefertigten Labormodelle haben folgenden funktionellen Aufbau:

- 1 Gaseintritt; 2 Unterdruck-Sicherheitsraum; 3 Spritzschutz im Unterdruck-Sicherheitsraum; 4 Gaszuführungszyylinder; 5 Glasfritte; 6 Waschflüssigkeit; 7 Gaswaschraum; 8/13/15 Übertrittsöffnungen; 9 Sicherheitsraum; 10 Gasaustritt; 11 Druckausgleichsrohr; 12 Überdruck-Sicherheitsraum; 14 Labyrinth-Spritzschutz.

eingefüllt und durch Kippen und Drehen beim Gaseintritts- und Gasaustrittsstutzen entleert.

Für spezielle Einsatzgebiete können nach dem gleichen Prinzip auch grössere Modelle zweiteilig und mit Bodenauslaufstutzen angefertigt werden. Diese bis zu 2,5 m hohen Pilot Plant-Modelle sind mit Schellenverbindungen zusammengeflanscht, analog

den Betriebsmodellen. Durch den Aufbau des hydrostatischen Gegendruckes im Druckausgleichsrohr kann meistens ohne zusätzliches Sicherheitsventil gearbeitet werden, und zwar batchweise oder kontinuierlich.

**Betriebsfunktionen**

Das zu waschende Gas wird am Seitenstutzen des Unterdruck-Sicherheitsraumes eingeleitet und strömt durch den Spritzschutz, den Gaszuführungszyylinder und die Glasritze fein verteilt in die Waschflüssigkeit. Das intensiv gewaschene Gas gelangt dann vom Gaswaschraum durch die Übertrittsöffnung in den Sicherheitsraum, wo restliche Waschflüssigkeits-Spritzer abgetrennt werden, und von dort durch den Gasaustrittsstutzen beispielsweise in das Gaseinleitungsrohr einer Apparatur.

Die Druckverhältnisse in der Begasungsapparatur sind im Druckausgleichsrohr des SGW visuell gut kontrollierbar.

- Das Eindringen von feuchter Luft in den Sicherheits-Gaswäscher kann durch Aufsetzen eines Trockenrohres auf den Labyrinth-Spritzschutz verhindert werden.
- Ebenfalls kann auch das Eindringen von Fremdgasen verhindert werden, indem der Labyrinth-Spritzschutz mit Inertgas überflutet wird.

**Sicherheitssystem (vgl. Abb. 3)**

Die Sicherheitsfunktionen basieren auf folgenden Konstruktionselementen:

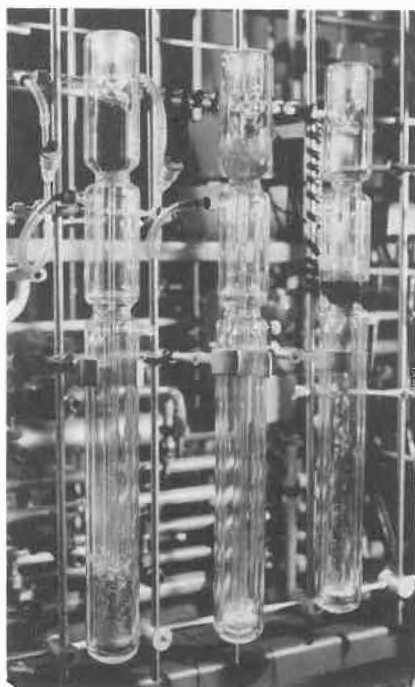


Abb. 3: Betriebszustände beim Labormodell:

Links: normale Gaswaschfunktion  
 Mitte: Überdruck-Sicherheitsfunktion  
 Rechts: Unterdruck-Sicherheitsfunktion  
 Das Austreten der oft sehr aggressiven Waschflüssigkeit ist in allen drei Fällen nicht möglich.

- Überdruck-Sicherheitsraum mit Labyrinth-Spritzschutz
- Unterdruck-Sicherheitsraum mit labyrinthartigem Spritzschutz
- Sicherheitsraum beim Gasaustritt

Sofern der Überdruck beim Gasaustritt, beispielsweise durch Verstopfen des Gaseinleitungsrohres oder der Entlüftungsleitung der Begasungsapparatur sowie durch Fehlmanipulationen, grösser wird als der hydrostatische Druck im Druckausgleichsrohr, wird die Waschflüssigkeit in den Überdruck-Sicherheitsraum gedrückt. Während des Druckausgleichs werden mitgerisene Spritzer im Labyrinth-Spritzschutz vom entweichenden Gas abgetrennt und fließen vollständig in den Gaswaschraum zurück. Eventuell durch den Gasaustrittsstutzen eindringendes Reaktionsmedium bleibt im Sicherheitsraum und kann nicht direkt in die Waschflüssigkeit gelangen.

Bei spontan entstehendem Unterdruck auf der Gaseintrittsseite wird die Waschflüssigkeit in den Unterdruck-Sicherheitsraum gesaugt, wobei der Spritzschutz das Austreten durch den Gaseintrittsstutzen verhindert.

**Betriebsmodelle (vgl. Abb. 4)**

Die durch Schellenverbindungen zusammengeflanschten Betriebsmodelle mit Bodenauslaufstutzen können batchweise oder kontinuierlich eingesetzt werden. Die Typen B1 und B2 unterscheiden sich von B3 prinzipiell durch die Anordnung der Waschräume. Bei B1 und B2 sind die beiden Waschräume übereinander, bei B3 ineinander konstruiert. Dies hat zur Folge, dass bei B3, mit äusserem und innerem Gaswaschraum, der Druckverlust in beiden Gasströmungsrichtungen praktisch gleich ist, was besonders beim Einsatz in Entlüftungsleitungen von Tankanlagen oft erwünscht ist. Beim Typ B3.2 ist die Waschflüssigkeit von aussen kühl- und heizbar. Mit dem Typ B3.3 kann das Waschflüssigkeitsvolumen einsatzspezifisch vergrössert werden, durch Anflanschen eines kühl- und heiz-

baren sowie rührbaren Normgefässes entsprechender Grösse.

Die Wasch- und Reinigungsflüssigkeiten werden durch den Einfüllstutzen am oberen Sicherheitsraum eingefüllt.

**Betriebsfunktionen**

Das zu waschende Gas wird am Seitenstutzen des T-Stücks unterhalb der Überdrucksicherung eingeleitet und strömt durch den oberen Labyrinth-Spritzschutz, den oberen Sicherheitsraum und den oberen (B1/2) bzw. inneren (B3) Gaswaschraum zur perforierten Gasverteilerplatte. Von dort gelangt es fein verteilt durch die Waschflüssigkeit im unteren bzw. äusseren Gaswaschraum. Das intensiv gewaschene Gas strömt dann durch die Übertrittsöffnungen (B2/3) bzw. durch die Übertrittsrohre (B1) in den unteren Sicherheitsraum, wo restliche Waschflüssigkeits-Spritzer abgetrennt werden, und anschliessend durch den Gasaustrittsstutzen beispielsweise in eine Begasungsapparatur.

Bei wechselnden Gasströmungsrichtungen, beispielsweise beim Einbau in Entlüftungsleitungen von Tankanlagen, kann das Gas auch beim Gasaustrittsstutzen in den unteren Sicherheitsraum eindringen und von dort durch die Übertrittsöffnungen bzw. Übertrittsrohre in den unteren bzw. äusseren Gaswaschraum. Das Gas drückt dabei die Waschflüssigkeit durch die perforierte Gasverteilerplatte und das Druckausgleichsrohr in den oberen bzw. inneren Gaswaschraum und strömt nach der perforierten Gasverteilerplatte fein verteilt durch die Waschflüssigkeit. Das gewaschene Gas gelangt dann durch die Übertrittsöffnungen in den oberen Sicherheitsraum, den oberen Labyrinth-Spritzschutz und via Gaseintrittsstutzen aus dem Sicherheits-Gaswäscher. Die Waschflüssigkeit wird somit, je nach Gasströmungsrichtung, zwangsweise in den entsprechenden Waschraum gedrückt.

**Sicherheitssystem**

Die Sicherheitsfunktionen basieren auf folgenden Konstruktionselementen:

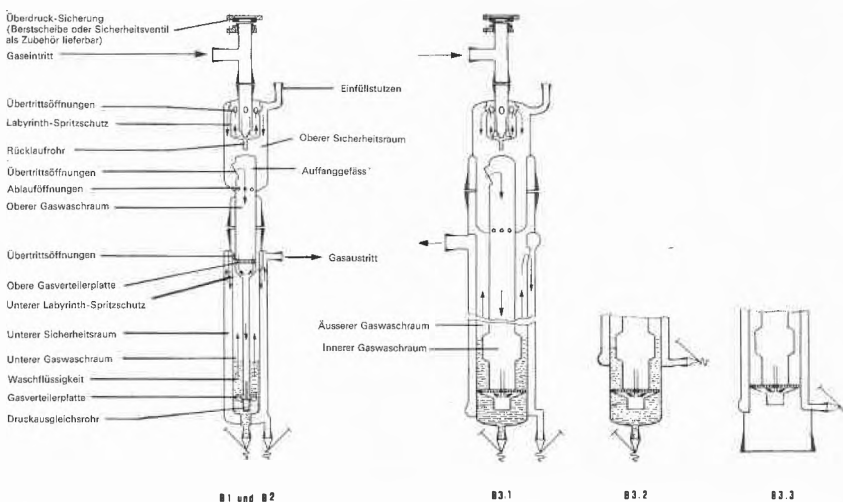


Abb. 4: Betriebsmodelle

- Überdrucksicherung mit Berstscheibe oder Ventil
- Oberer Sicherheitsraum mit Auffanggefäß und Labyrinth-Spritzschutz
- Unterer Sicherheitsraum mit labyrinthartigem Spritzschutz
- Druckausgleichsrohr im unteren bzw. äusseren Gaswaschraum

Durch die Überdrucksicherung am T-Stück oberhalb des Gaseintrittsstützens wird der Sicherheits-Gaswäscher gegen Druckwellen, welche beispielsweise durch Fehlmanipulationen an Ventilen der Gaszuleitung verursacht werden könnten, weitgehend gesichert. Ebenso werden damit auch spontan entstehende Überdrucksituationen auf der

Gasaustrittsseite bzw. im Begasungsreaktor abgesichert. Beim Abblasen des Überdrucks durch die Überdrucksicherung wird ein Teil der Waschflüssigkeit aus einem der Gaswaschräume durch die Übertrittsöffnungen am Auffanggefäß in den oberen Sicherheitsraum gedrückt. Während des Druckausgleichs können einige Spritzer in den oberen Labyrinth-Spritzschutz gelangen, wo sie vom Gas abgetrennt werden und durch das Rücklaufrohr und die Ablauföffnungen zwangsweise in die Gaswaschräume zurückfliessen. Sollte Reaktionsmedium durch den Gasaustrittsstutzen eindringen, bleibt dieses im unteren Sicherheitsraum und kann nicht direkt in die Waschflüssigkeit gelangen. Bei zu grossem Gasdurchsatz oder Verstopfung der unteren bzw. äusseren Gasverteilerplatte strömt das Gas durch das Druckausgleichsrohr in den unteren bzw. äusseren Gaswaschraum, was visuell gut kontrollierbar ist.

#### Betriebsbedingungen

Typ	Waschflüssigkeit <sup>1</sup> [ml]	Gasdurchsatz [m <sup>3</sup> /h]	Max. Betriebsdruck <sup>2</sup> [bar]	Bauhöhe [cm]	
Labormodell	L 1	50	bis 0,5	0,06 <sup>3</sup>	50
	L 2	150	bis 1,2	0,1 <sup>3</sup>	80
Pilot Plant-Modell	PP 1 <sup>5</sup>	500-1000	0,2- 5	≤ 0,4 <sup>3</sup>	bis 250 <sup>6</sup>
Betriebsmodell	B 1	1000	0,2- 7	1 <sup>4</sup>	170 <sup>6</sup>
	B 2	2500	1 -14	1 <sup>4</sup>	220 <sup>6</sup>
	B 3.1	6000	8 -40	0,5 <sup>4</sup>	210 <sup>6</sup>
	B 3.2	6000	8 -40	0,5 <sup>4</sup>	210 <sup>6</sup>
	B 3.3 <sup>7</sup>	wahlweise	8 -40	0,5 <sup>4</sup>	210 <sup>6</sup>

<sup>1</sup> Richtwerte für ca. dreifaches Sicherheitsvolumen

<sup>2</sup> SGW aus Borosilikatglas

<sup>3</sup> Hydrostatischer Gegendruck mit konzentrierter Schwefelsäure als Waschflüssigkeit

<sup>4</sup> Mit Berstscheibenaufsatz mit Vakuumstütze oder Sicherheitsventil

Im Unterdruckbereich einsetzbar bis zu vollem Vakuum

<sup>5</sup> Labormodell-Konstruktionsprinzip zweiteilig mit Bodenauslaufventilen

<sup>6</sup> Ohne Bodenauslaufventile und Berstscheibenaufsatz oder Sicherheitsventil

<sup>7</sup> Sonderanfertigungen für grössere Gasdurchsätze aus Borosilikatglas oder anderen Werkstoffen können geliefert werden

Die Entwicklungsarbeiten wurden in enger Zusammenarbeit mit der Werk-Glasbläselei durchgeführt, deren Leiter Herr *K. Kuhn* und seinen Mitarbeitern ich für die tatkräftige Unterstützung herzlich danke. Dank gebührt auch meinen Mitarbeitern, im besonderen den Herren *M. Meyer* und *A. Nerini*, für die vielfältigen zusätzlichen Arbeiten und Anregungen, sowie allen Benützern, die mir konstruktive Hinweise gaben.

## Kontron AG, Analytik, feiert ihr 20jähriges Jubiläum

Kontron wurde 1960 als Handelsbetrieb mit 6 Mitarbeitern von *Branco J. Weiss* gegründet. Sie entwickelte sich sehr schnell zu einer namhaften Vertriebsorganisation, die von Anfang an grossen Wert auf einen gut ausgebauten Service legte.

Zu den ersten Vertretungen, zu denen Beckman, Spinco, Photovolt, Houston Instruments, Stanton und Eldorado gehörten, kamen 1961 neue Vertretungen von Buchler Instruments und Mechrolab dazu. Die Räumlichkeiten an der Gutenbergstrasse 10 in Zürich wurden nach gut einem Jahr zu klein und Kontron zog in ein neues Gebäude an der Albulastrasse in Zürich.

An der Ilmac 1962 wurden von Kontron die ersten Elektronenmikroskope von JEOL vorgestellt.

1963 installierten die Servicetechniker von Kontron das 50. Spektralphotometer, Modell DB.

Im Herbst des gleichen Jahres musste Kontron aus Platzmangel wiederum in ein grösseres Gebäude, diesmal an die Hardstrasse, umziehen.

Im Januar 1964 konnte Kontron die Vertretung der bekannten Firma Nuclear-Chicago Corporation übernehmen.

Von der Firma W+W electronic in Münchenstein wurde 1968 Marketing und Ver-

kauf der bekannten und bewährten W+W-Schreiber der Firma Kontron übertragen. In Basel und Lausanne wurden neue Servicestellen eröffnet. Damit waren 18 qualifizierte Servicetechniker in Zürich, Basel und Lausanne verteilt. Bereits ein Jahr später entstand eine weitere Servicestelle in Bern.

1972 konnte Kontron endlich ins eigene Haus an der Bernerstrasse-Süd einziehen. Kurz darauf wurde der Diskontron, das erste Labor-Discount-Geschäft der Schweiz eröffnet. Drei weitere Diskontron-Geschäfte entstanden 1 Jahr später in Basel, Bern und Lausanne.

Mit der Übernahme der Kontron durch die Firma Hoffmann-La Roche AG in Basel, wagte Kontron den Schritt von der reinen Handelsfirma zur Entwicklungs- und Produktionsfirma.

Als erstes Kontron Eigenprodukt kam 1975 der in der Schweiz hergestellte manuelle Gammazähler MR 101 auf den Markt. Ihm folgten 1976 der automatische Gammazähler MR 252 und das Filter-Fluorometer FFM-22, sowie die von W+W electronic AG hergestellten W+W-Schreiber der Serie 300.

Die Beckman-Zentrifugen wurden durch die von Kontron entwickelten und in der

Tegimenta AG hergestellten Ultrazentrifugen TGA 50/65/75 ersetzt und mit grossem Erfolg eingeführt.



Ultrazentrifuge TGA Leserdienst 16

Neu auf den Markt kamen der automatische Gammazähler MR 1032, der Beta-Zähler MR 300 und das Spektrofluorometer SFM-23.

In Zusammenarbeit mit der Tegimenta AG entstand 1976 das Projekt der heutigen Spektralphotometer, der UVIKON-Serie. Diese Serie wurde erstmals 1979 einem breiten Fachpublikum vorgestellt. Mit dieser neuartigen Generation wurde ein Durchbruch auf dem Gebiet der Spektralphotometrie erzielt.



Spektralphotometer Uvikon 820

Leserdienst 21

Pumpen und Programmer für die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie sind die jüngsten Entwicklungen der Firma Kontron.

Branco J. Weiss verliess 1979 die Kontron AG und wurde interimswise durch Herrn A. Mottu, Hoffmann-La Roche AG ersetzt. Der jetzige Generaldirektor der Kontron-Gruppe ist *Elmar Zeising*, ehemaliger Leiter der Sparte Elektronik in München. Kontron Analytik Schweiz besteht heute aus 47 Mitarbeitern. Das durchschnittliche Alter dieser Mitarbeiter beträgt 34 Jahre, das durchschnittliche Dienstalter 6 Jahre.

#### Ausblick

Auch in Zukunft wird auf die gute Service-Organisation grossen Wert gelegt um den hohen Marktanteil der Kontron Eigenprodukte halten zu können. Das Verhältnis Eigenprodukte-Fremdprodukte wird 60:40 nicht überschreiten. Demzufolge wird Kontron sich auch weiterhin auf qualitativ hochstehende, serviceintensive Vertretungen konzentrieren.



*Walter Pfister* (16.5.47), dipl. Phys. ETH, schloss seine Ausbildung am Institut für Technische Physik an der ETH-Zürich ab und trat 1974 als Verkäufer für AAS und UV/VIS Spektroskopie (Beckman-Geräte) in die Kontron ein. 1977 wurde er Geschäftsführer der Kontron AG, Analytik und ist zur Zeit geschäftsführender Direktor der Analytik und Medizin Schweiz.

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### Neuer Flüssigchromatograph für isokratisches Arbeiten

Der Flüssigchromatograph Modell 5010 von Varian ist ein zuverlässiges, preisgünstiges Grundgerät für den Einsatz in Routinelabors und in der Qualitätskontrolle. Das Gerät bietet hervorragende Leistungsdaten für alle Anwendungsfälle, die nur isokratisches Arbeiten erfordern. Durchfluss, minimaler und maximaler Systemdruck sowie die Säulentemperatur (Option) können mit digitalen Schaltern genau und reproduzierbar eingestellt werden.

Mit dem Flüssigchromatograph 5010 hat man einen kompakten, sauberen LC-Messplatz, da alle Komponenten in einem Gehäuse untergebracht sind. Die Lösungsmittelflaschen sind sicher aufbewahrt im



grossen und leicht zugänglichen Raum, der die Pumpe umgibt. Bei Bedarf lässt sich leicht ein Säulenofen installieren. Der

Flüssigchromatograph 5010 ist standardmässig mit einem integrierten UV-Detektor ausgerüstet. Nicht zuletzt zeichnet sich dieser Flüssigchromatograph durch seinen attraktiven Preis aus.

Leserdienst 22

### Durchfluß-UV-Fotometer im Baukastensystem

Die Serie umfasst drei Grundmodelle, je ein Einstrahl- und ein Doppelstrahlgerät mit Messung bei verschiedenen Wellenlängen und ein Gerät mit Messung bei zwei verschiedenen Wellenlängen gleichzeitig. Als Lichtquelle dient eine preisgünstige Hg-Niederdrucklampe, die ohne Justierprobleme leicht austauschbar ist. Die Linienfilter-Kombinationen sind ebenfalls schnell auszuwechseln. Die Kübetten mit 10 µl Inhalt für analytische und 40 µl für präparative Zwecke haben 5 mm Schichtdicke. Auf Wunsch kann eine thermosta-

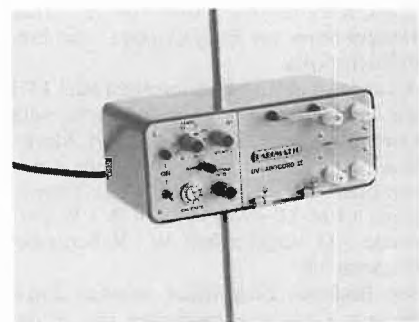
tisierbare Küvettenhalterung eingebaut werden. Der Messbereich erstreckt sich von 2 EE bis  $\frac{1}{128}$  EE, umschaltbar auch während der Messung. Dank kompakter Bauweise (22,5 × 9,5 × 12 cm] und geringem Gewicht kann das Gerät auch an einer Stativstange in unmittelbarer Nähe der Säule montiert werden.

Leserdienst 23

### Rohrbündelkabel für druckgesteuerte Anlagen der Mess- und Regeltechnik

Im Rahmen der fortschreitenden Automatisierung findet die pneumatische Mess- und Regeltechnik mehr und mehr Anwendung. Weil sie die Verlegezeiten verkürzen, die Montage- und Wartungskosten erheblich senken und zudem platzsparend sind, verwendet man anstelle von vielen Einzelrohren immer häufiger Rohrbündelkabel oder Mehrfachleitungen zum Übertragen von Mess- und Regelimpulsen über längere Strecken. Den vielen Anforderungen entsprechend, werden solche Rohrbündelkabel und Mehrfachleitungen mit Rohren aus Kupfer-Nickel, Aluminium, Edelstahl, Weich- und Hartpolyäthylen, Polyamid, Teflon® und andern Werkstoffen hergestellt.

Je nach Rohrdurchmesser können bis zu 37 Einzelrohre miteinander verseilt werden. Auch eine Kombination von Rohren verschiedener Abmessungen ist möglich; ebenso lassen sich Steueradern für elektrische Mess- und Fernsprechzwecke mit einseilen. Für spezielle Anwendungsfälle erhalten die



Kabel zusätzlich eine Stahlbewehrung, einen Bleimantel, einen verstärkten Kunststoffmantel oder einen thermischen Schutzaufbau. Die Einzelrohre sind durch Bedruckung oder ein aufgeklebtes Zifferband längslaufend in Schornsteinschrift gekennzeichnet.



Rohrbündelkabel oder Mehrfachleitungen lassen sich in gleicher Weise wie elektrische Kabel in Innenräumen, in Kabelkanälen, im Erdreich, auf Schiffen, im Wasser oder auch im Freien verlegen. Die verschiedenen Möglichkeiten, die Rohrbündelkabel bieten, zeigt die neue Broschüre Kabelmetall-Rohrbündelkabel auf. Sie wird Interessenten kostenlos zugestellt. **Leserdienst 24**

### Sicherheits-Kältethermostaten mit Heißgasgegenheizung

Von *FRYKA* kommen die beiden Sicherheitskältethermostate Typ *KB 1800* und *KB 650*.

Der Typ *KB 1800* ist ein fahrbares Gerät mit kleinen Abmessungen und grosser Kälteleistung bis unter  $-60^{\circ}\text{C}$ .

Der Typ *KB 650* ist ein tragbares Tischgerät mit grosser Kühlleistung bis unter  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Bei beiden Geräten erfolgt die Temperaturregelung durch Heissgas-Gegenheizung. Eine Überhitzung der Badflüssigkeit durch elektrische Heizkörper, mit den Folgen einer Brand- oder Explosionsgefahr ist vollkommen ausgeschlossen. Ebenso wird keine

zusätzliche Verlustwärme an die Umgebung abgegeben.

Die normalerweise dafür erforderlichen Stromkosten werden eingespart. Das Temperatur-Regelsystem wird über ein Kontaktthermometer angesteuert. Es erreicht über den ganzen Arbeitsbereich eine Temperaturkonstanz von  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Die grossen Edelstahlbadgefässe können durch eine geteilte Kunststoffplatte ganz oder teilweise abgedeckt werden. Am Badrand befinden sich jeweils 4 Gewindemuffen zum Einschrauben von Stativstäben. Sie ermöglichen eine stabile Montage von beliebigen Arbeitsgeräten. Beide Typen sind jeweils in verschiedenen Ausführungen lieferbar mit Umwälzpumpen, Magnetrührwerken usw. **Leserdienst 26**

### Neue amerikanische Vorschriften für Nahrungsmittel-Konserven

In der Nahrungsmittel-Industrie und den Gesundheitsämtern gewinnt die Wasser-Aktivität im Gegensatz zum Wassergehalt immer mehr an Bedeutung. Ein Beweis dafür ist die vor kurzem von der Food and Drug Administration in Washington DC (Fed. Reg. Vo. 44 no 53, 16. 3. 79) publizierte Vorschrift betreffend Konserven mit einer Wasser-Aktivität von 0.85 oder mehr.



Messstation WA mit Messgerät Rotronic Hygroskop DT.

*Rotronic* bietet eine Messstation für die Messung der Wasser-Aktivität in Lebensmitteln an. Die Messstation WA weist eine Anzahl von entscheidenden Vorteilen für die Laboratorien der Nahrungsmittelindustrie auf: hohe Genauigkeit über einen breiten Bereich von Wasser-Aktivitäten, ausgezeichnete Reproduzierbarkeit infolge hysteresefreier Messzelle, Unempfindlichkeit gegenüber einem breiten Spektrum von Chemikalien, Langzeitstabilität auch bei hohen Wasser-Aktivitäten, Messschale mit ausserordentlich niedrigem Leckverlust, Thermostatisierung mit Wasserkreislauf, kombinierte Feuchte- und Temperaturmessung direkt in der Messkammer, stabile und robuste Bauweise. Das Messgerät *Rotronic Hygroskop DT* zusammen mit der Messstation WA liefert sowohl die Feuchte- wie auch die Temperatur-Messresultate auf einer  $3\frac{1}{2}$  Digit Anzeige. An die zwei linearen Ausgänge kann ein Schreiber angeschlossen werden. Die Messstation WA wird mit einer Eichmöglichkeit angeboten, welche zuverlässige Messresultate garantiert. **Leserdienst 27**

### FOXY\* – der neue Fraktionen-sammler von ISCO für die 80er Jahre

\**FOXY* = Fraction Optimizing XY Fraction Collector.

Dank Mikroprozessorsteuerung lässt sich Foxy für alle Anwendungsarten programmieren – auf den leicht zu berührenden Sensortasten. Aus den bekannten Fraktionensammlern mit bewegten Fraktioniergefässen wurde die neue Generation entwickelt, bei der die Gefässe in Gestellen fest stehen und durch einen Verteilerkopf nach einem X-Y-Raster programmiert angefahren werden.

Die Fraktionen können nach den folgenden Kriterien gesammelt werden: Zeit, Tropfen, Volumen, Pumpenimpulse. Verschiedene Arten der Programmierung sind möglich: Normales Sammeln von bis zu 4 Kolonnen gleichzeitig, Sammeln von verschiedenen Volumina. Nur Sammeln der Peaks, der Eluent wird verworfen. Sammeln von vorprogrammierten Peaks. Direktes Sammeln in 500-ml Flaschen. Mit präparativem Adapter Fraktionen von unlimitierten Volumen.

Der ausführliche Prospekt informiert Sie über alle Programmiermöglichkeiten sowie über alles Zubehör umfassend.

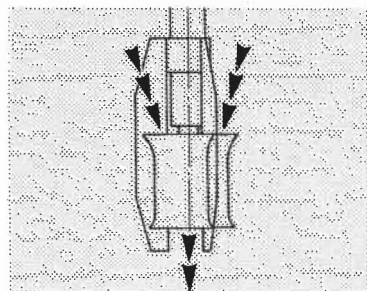
**Leserdienst 28**

### Tragbare, batteriebetriebene Hydraulik-Testgeräte

Die in vier Modellen hergestellten, tragbaren und batteriebetriebenen *Webster Hydraulik-Prüfgeräte* der Serie HT gestatten das gleichzeitige Messen von Durchfluss, Temperatur und Drehzahl. Sie wurden entwickelt, um direkt an der Baumaschine oder grundsätzlich in einem Hydraulik-Kreislauf hydraulische Problemstellungen zu klären. Das eingebaute Belastungsventil erlaubt es, die meisten vorkommenden Betriebsbedingungen zu simulieren. Geeignet sind Webster Hydraulik-Prüfgeräte für Hydraulikanlagen mit Druckflüssigkeiten auf Mineralölbasis (HL/HLP) sowie, mit speziellen Dichtungswerkstoffen ausgerüstet, für schwer entflammare Hydraulikflüssigkeiten (HSD). Das Herz der Geräte ist eine im Aluminiumblock eingelassene, vom Ölstrom angetriebene Axialturbine. Die Geschwindigkeit der Rotation der Verdrängerturbine ist proportional der Ölgeschwindigkeit. Gemessen wird die Turbinendrehzahl mit einem Magnetkopf, und jeder Turbinenblattdurchgang ergibt einen Impuls, der an einen transistorisierten Messkreis weitergeleitet wird. Dieser formt einen der Impulszahl pro Sekunde entsprechenden, an das Anzeigewerk weitergegebenen Gleichstrom. Das Anzeigegerät, ein spannungsgelagertes, auf 1/min geeichtes Ampèremeter ist relativ stossunempfindlich.

Es handelt sich um ideale Geräte für Reparatur- und Instandsetzungsarbeiten, welche ermöglichen, die Ausfallzeiten von Hydraulikanlagen zu reduzieren. Sie werden

## Die beste Mischung YXZET-Strahlmischer für alle Industrien



**CHEMIECOLOR HKE**

Abt. Maschinen Tel. 01-715 21 21  
Seestr. 42 Telex 52194 cckil ch  
8802 Kilchberg

**Leserdienst 25**



durch Schläuche an die zu prüfende Hydraulikanlage angeschlossen, um die Übertragung von mechanischen Schwingungen auf das Messsystem zu reduzieren. Die serienmässige Ausführung ist mit einer Buchse für den Anschluss eines fotoelektrischen Tachometers versehen. Eine Vielzahl möglicher Kombinationen erlauben die rasche Lösung von Sonderproblemen. Die Tester sind einfach in der Bedienung und verhelfen zu einer raschen Fehlersuche.

Leserdienst 36

## Neue Firmenschriften

### Register zum Chemischen Informationsdienst

Jedem Chemiker ist der *Chemische Informationsdienst* (ChemInform) als unentbehrliche Referatezeitschrift bekannt. Woche für Woche wird der Benutzer über die wichtigsten Veröffentlichungen vor allem aus dem Gebiet der organischen Chemie informiert.

Erst Register ermöglichen die schnelle und effektive Nutzung einer Referatezeitschrift. Zum Chemischen Informationsdienst, Jahrgang 1 bis 10 (1970 bis 1979), sind jetzt Jahres-Autorenregister erschienen. Autorenregister für zukünftige Jahrgänge werden jeweils zu Beginn des Folgejahres herausgegeben.

Die Jahres-Autorenregister erscheinen auf Mikrofiche und kosten pro Jahrgang DM 125,-. Bei Bezug aller Autorenregister von 1970 bis 1979 verringert sich der Preis auf insgesamt DM 1000,-. Kunden, die bereits einige Register bezogen haben, er-

halten weitere zum Stückpreis von DM 100,-. Alle Preise verstehen sich einschliesslich der Mehrwertsteuer. Weitere Informationen:

Leserdienst 37

### Neuer Katalog von Labomatic

Die Firma *Labomatic AG* stellt ihren neuen Katalog mit Apparaten und Hilfsmitteln für das Laboratorium vor. Dieser enthält ein weit ausgebautes Programm der ehemaligen *Serva-Technik GmbH & Co* von Chromatographie-Instrumenten und Zubehör. In den Katalog sind folgende Produktgruppen neu aufgenommen worden: Combichrom-Säulen aus Acrylglas Hochdrucksäulen aus Edelstahl FMI-Pumpen Staiger Vollteflon- und Edelstahlventile UV-Labocord I-III Filterfotometer Linear II Super Makro Fraktionensammler, für Fraktionen bis 250 ml Peak-Detektoren Zinser Wasseraufbereitung Laborzubehör Dieser Katalog wird gratis an Interessenten abgegeben.

Leserdienst 38

## Berichte, Informationen

### Die höhere Fachprüfung für Laboranten

Der Laborant übt einen Beruf aus, der neben handwerklichem Geschick auch auf einem guten Grundwissen naturwissenschaftlicher Gesetze basiert. Um diesen Anforderungen zu genügen, muss er schon während der Lehrzeit eine grosse Portion Neugierde und Interesse gegenüber den naturwissenschaftlichen Fächern beweisen. Daraus entwickelt sich bei vielen dieser Leute der Wunsch, noch weiter die tieferen Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Spezialrichtungen zu verstehen und anspruchsvolle Laborarbeit zu verrichten. Weitgehend selbständige Forschungstätigkeit, die Führung eines kleinen Teams sowie die fachliche Betreuung von Laborantenlehrlingen zeigen nur Beispiele der möglichen grösseren Verantwortungsübernahme.

Bis vor kurzem standen dem Laboranten zur fundierten Wissenvergrösserung der dazu notwendigen Kenntnisse eigentlich nur drei Möglichkeiten offen:

- Der zweite Bildungsweg mit Erarbeitung der Matura und anschliessendem Studium;
- der Besuch des Technikums (Ingenieurschule HTL);
- Aneignung der Kenntnisse im Selbststudium ohne eidgenössisch anerkannten Abschluss.

Der Schweizerische Laborpersonalverband (SLV) erkannte schon in den 60er Jahren diesen Mangel in den Weiterbildungsmög-

lichkeiten für Laboranten und erarbeitete während mehreren Jahren ein Reglement über die Durchführung von Höheren Fachprüfungen (HFP). Nach mehrjährigen Verhandlungen mit dem BIGA und einem positiven Gutachten des Schweizerischen Berufspädagogischen Instituts wurde im November 1977 die HFP für Laboranten eidgenössisch anerkannt.

#### Ziel und Zweck

Der erfolgreiche Absolvent beweist während der HFP, dass er die erforderlichen Fähigkeiten und Kenntnisse besitzt, um in seinem Beruf höheren Ansprüchen zu genügen. Er besitzt das Rüstzeug, um selbständig anspruchsvollere Probleme im Labor zu lösen, anvertrauten Lehrlingen die notwendigen Fachkenntnisse zu vermitteln und ein kleines Team fachlich zu leiten. Die HFP bietet dem interessierten Laboranten die Möglichkeit, sich auf seiner Berufsrichtung ohne Arbeitsunterbruch weiterzubilden und dadurch grössere Arbeitsbefriedigung zu finden.

#### Anforderungen

Das Schweizerische Berufspädagogische Institut wertete in seinem Gutachten die Anforderungen der HFP als deutlich höher als die Lehrabschlussprüfung. In einzelnen Fächern werden die Anforderungen höher als die der Chemotechnikerschulen bezeichnet. Das Mittel des Niveaus der HFP ist aber tiefer als das der Ingenieurschulen. Der Verband schloss damit eine Lücke zwischen dem Laboranten und dem HTL-Chemiker.

#### Zulassung

Der Bewerber wird zur Prüfung zugelassen, wenn er

- das Fähigkeitszeugnis oder einen gleichwertigen Ausweis jenes Laborantenberufes besitzt, in dem er geprüft werden will und
- nach der Lehre mindestens drei Jahre im Beruf tätig war.

Bisher wurden für die Fachrichtung Chemie und Pharmabiologie Höhere Fachprüfungen durchgeführt. 1980 werden nun erstmals auch Agrobiologielaboranten Gelegenheit erhalten, die HFP abzulegen.

#### Prüfungsdurchführung

Bei genügend Anmeldungen findet alle zwei Jahre eine Höhere Fachprüfung statt. Für die Organisation und Durchführung ist die interregionale Prüfungskommission des Schweizerischen Laborpersonal-Verbandes verantwortlich. Inspektoren des BIGA und des Bundesamtes für das Gesundheitswesen begutachten die Prüfungsfragen und den Ablauf der Prüfung. Für die zu prüfenden Fächer werden Haupt- und Coexperten eingesetzt. Nach der Prüfung tritt die Kommission, alle Experten sowie die Vertreter des Bundes, zur Notensitzung zusammen. Während dieser Sitzung wird über die Verleihung der Diplome Beschluss gefasst.

#### Vorbereitungskurse

Zum Absolvieren der HFP ist der Besuch eines Vorbereitungskurses nicht obligatorisch. Die Erfahrung der bisherigen Prüfungen hat jedoch gezeigt, dass die Durch-

fallsquote der Absolventen mit Selbststudium sehr hoch ist. Die Sektionen des SLV führen zusammen mit Gewerbeschulen oder anderen interessierten Organisationen die Vorbereitungskurse regional durch. Sie dauern in der Regel fünf bis sechs Semester und werden normalerweise am Abend durchgeführt. Der Vorbereitungskurs umfasst rund 1000 Lektionen à 50 Minuten. Zu diesen Kursstunden kommen noch etliche Stunden Studium zuhause.

IC

### OECD: Tagung über die Kontrolle chemischer Substanzen

Unter der Leitung des stellvertretenden kanadischen Umweltministers, *Blair Seaborn*, fand vom 19. bis 21. Mai 1980 in Paris eine Tagung hochrangiger Regierungsvertreter der OECD-Mitgliedstaaten statt. Ziel dieser Tagung war es, zu gegenseitiger Übereinstimmung in den Anforderungen an chemische Substanzen hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit und Sicherheit zu gelangen, damit abweichende nationale Vorschriften und daraus entstehende Handelshemmnisse weitmöglichst beseitigt bzw. verhindert werden können. Weltweit sind heute über 50000 chemische Substanzen im Handel, und man schätzt, dass jedes Jahr weitere 1000 neu dazukommen. Der Austausch chemischer Produkte ist namentlich in den OECD-Mitgliedstaaten, die zwei Drittel der Weltproduktion der chemischen Industrie mit einem Jahresumsatz von 300 Milliarden US-Dollars abdecken, von Bedeutung.

Der Vorsitzende formulierte das Ziel der Tagung wie folgt:

«Die Tagung stellt einen wichtigen Schritt in der Annäherung der Standpunkte unserer Länder bezüglich der Kontrolle chemischer Substanzen dar und bereitet einen Weg zu internationaler Übereinstimmung im Rahmen der OECD. Die Mitgliedstaaten erachten die Koordination der nationalen Politik für notwendig, damit im Austausch von chemischen Substanzen unnötige Hemmnisse vermieden und gleichzeitig der bestmögliche Schutz von Gesundheit und Umwelt gewährleistet werden können.» Er betonte ferner, dass in den Verhandlungen zwar grosse Fortschritte erzielt wurden, in den kommenden Jahren jedoch noch viel Arbeit zu leisten sei. Aufgrund der Verhandlungsergebnisse beurteilte er indessen die Zukunftsaussichten für eine weitergehende internationale Harmonisierung der Kontrolle chemischer Substanzen als günstig.

Die gefassten Beschlüsse bilden die Grundlage dafür, dass die Daten, die zur Beurteilung einer chemischen Substanz in einem Land erarbeitet werden, auch in den anderen OECD-Mitgliedstaaten anerkannt werden. Im Einzelnen wurde in folgenden Punkten Übereinstimmung erzielt:

– Testdaten sollen international anerkannt werden, wenn sie gemäss den OECD-

Testrichtlinien und den OECD-Grundsätzen für einwandfreie Laborverfahren erarbeitet wurden.

- Die von verschiedenen Expertengruppen in den letzten zwei Jahren erarbeiteten OECD-Testrichtlinien und Grundsätze für einwandfreie Laborverfahren sollen in den Mitgliedstaaten angewandt werden. Sie sollen ständig dem Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis angepasst werden.
- Bevor eine neue chemische Substanz in den Handel gebracht werden darf, soll ein Minimum an Daten für eine erste Beurteilung ihrer Umweltverträglichkeit und Sicherheit bereitgestellt werden (OECD-Minimum *Premarketing Set of Data*, oder kurz «MPD»). Das MPD soll flexibel gehandhabt werden, so dass die Anforderungen von Fall zu Fall den spezifischen Gegebenheiten der zu prüfenden Substanz angepasst werden können.

Die Ergebnisse der Tagung werden voraussichtlich im Laufe des Jahres 1981 der obersten Instanz der OECD, nämlich dem Rat, zur formellen Verabschiedung vorgelegt werden.

### Mikroben im Kampf gegen die Umweltverschmutzung

Zu diesem Thema fand kürzlich an der ETH Zürich ein Symposium der Federation of European Microbiological Societies (FEMS) statt. Die Tagung wurde vom Mikrobiologischen Institut der ETHZ organisiert und stand unter der Leitung von Prof. *Th. Leisinger*, Prof. *R. Hütter* und Dr. *A. Cook* (ETHZ) sowie Prof. *J. Nüesch* (Ciba-Geigy, Basel).

Der Mensch hat bis heute über fünf Millionen verschiedene chemische Verbindungen beschrieben und synthetisiert; die chemische Industrie produziert jährlich etwa hundertfünfzig Millionen Tonnen synthetische Chemikalien. Ein grosser Teil dieser Chemikalien gelangt bei der Produktion, bei der Lagerung, beim Transport, am Ort ihres Verbrauchs oder als Abfall in die Umwelt. Den Mikroorganismen im Boden und im Wasser fällt dann die wichtige Aufgabe zu, diese vom Menschen synthetisierten Produkte abzubauen und damit aus der Umwelt zu entfernen. Bei gewissen Chemikalien, in der Regel bei solchen, die nur geringe Verwandtschaft mit natürlich vorkommenden Substanzen aufweisen, versagt die Abbaufähigkeit von Bakterien und Pilzen. Dies kann bei giftigen Verbindungen zur Gefährdung von Mensch, Tier und Pflanze führen. Prominente Beispiele für solche schwerabbaubaren Verbindungen sind das in der Schweiz seit einigen Jahren verbotene Insektizid DDT, die anlässlich eines Betriebsunfalls in Seveso (Italien) entwickelte Giftsubstanz TCDD und die für den Bau von elektrischen Transformatoren

verwendeten polychlorierten Biphenyle (PCB's).

Um das Problem der schwerabbaubaren Chemikalien von der Mikrobiologie her gezielt angehen zu können, muss ihr Stoffwechsel studiert werden. Welches sind die kritischen Schritte im Abbau von Problemverbindungen und wie lässt sich ihr Wirkungsgrad verbessern? Ein Teil der Beiträge war deshalb dem Stoffwechsel von schwerabbaubaren Pflanzenschutzmitteln, Farbstoffen, Detergenzien und Abfällen der Zellulose-Industrie gewidmet.

Eine weitere Serie von Vorträgen befasste sich mit der Entwicklung von Bakterien mit gesteigerter Abbaufähigkeit. Mit welchen Methoden lassen sich leistungsfähige Stämme aus der Natur isolieren, und wie können sie im Labor verbessert werden? Wie lassen sich die Methoden der Gentechnik zur Konstruktion von Bakterien mit möglichst vielseitiger und hoher Abbauleistung einsetzen?

Wenn sich auch die meisten Wissenschaftler, die über die Probleme der sogenannten «Biodegradation» arbeiten, vorläufig noch mit der Abklärung von Grundlagen beschäftigen, so waren am FEMS-Symposium doch Ansatzpunkte für die Lösung praktischer Umweltprobleme mit Hilfe von Mikroorganismen erkennbar. Dr. *U. Gasche* (Cellulose Attisholz AG) berichtete über die Gewinnung von Aethanol und Futterhefe aus den konzentriert und in grosser Menge anfallenden Abfällen der Zellstoff-Industrie und Prof. *D. Munnecke* (University of Oklahoma, USA) stellte ein aus Bakterien gewonnenes Enzym vor, welches das giftige Insektizid Parathion wirkungsvoll und rasch in hundertmal weniger giftige Bruchstücke spaltet. Es ist damit zu rechnen, dass in Zukunft mikrobielle Prozesse vermehrt zur Bewältigung von Umweltproblemen eingesetzt werden können.

### Risiken der Chemie «maßlos überzeichnet»

Anlässlich des Deutschen Lebensmittelchemikertages 1980 in Stuttgart hat sich der Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Professor Dr. *Güther Wilke*, in einer öffentlichen Festsitzung am 18. September nachdrücklich gegen eine, wie er sagte, «zum Teil sehr unberechtigte und unsachliche Kritik» an der Chemie, der auf ihr aufbauenden Technik und der chemischen Industrie gewandt. Die Risiken der Chemie würden «masslos überzeichnet», obwohl sie weit geringer und besser kontrollierbar seien als viele andere, die der Mensch freiwillig auf sich nehme. Die Chemiker seien sich dieser Risiken durchaus bewusst und ständig bemüht, sie in vertretbaren Grenzen zu halten.

Professor Wilke, der das Max-Planck-Institut für Kohlechemie in Mühlheim an der Ruhr leitet, warb für mehr Vertrauen der Öffentlichkeit, aber auch des Gesetzgebers in den wissenschaftlichen Sach-

verstand. Er bezeichnete es als falsches Demokratieverständnis, dem zwar mündigen, aber nicht sachverständigen Bürger grundlegende Entscheidungen zu überlassen.

An die Chemiker appellierte Wilke, sich nicht in den «Elfenbeinturm der reinen Wissenschaft» zurückzuziehen, sondern sich ihrer Informationspflicht gegenüber der Öffentlichkeit bewusst zu werden. Gerade angesichts des wachsenden «chemischen Bewusstseins» der Öffentlichkeit würde es sträflichen Leichtsinns bedeuten,

die gesellschaftliche Verantwortung der Chemiker zu vernachlässigen.

Für den Bereich der Lebensmittelüberwachung forderte Wilke eine neue Einordnung des Chemikers in das Gesamtsystem. Der Lebensmittelchemiker bringe für dieses Aufgabengebiet wesentlich bessere Voraussetzungen mit als Angehörige anderer Berufsgruppen. Da einerseits eine Optimierung der Lebensmittelerzeugung ohne Chemie und damit der Kampf gegen den Hunger in der Welt nicht möglich sei, müsse umso sorgsamer darüber gewacht werden,

dass unvermeidliche Rückstände so niedrig wie möglich gehalten würden. Dass es eine Nulltoleranz nicht geben könne, wisse inzwischen jeder. Allein die analytische Leistungsfähigkeit entscheide heute über die erreichbaren Messgrenzen. Es sei allerdings abwegig, die immer mehr verfeinerten Messmethoden, die das Auffinden immer geringerer Stoffspuren gestatten, zur Grundlage von Gesetzen und Verordnungen zu machen. Was dem Gewinn wissenschaftlicher Erkenntnis diene, könne für die Praxis unrealistisch sein. *GDCh*

## Chemie-Wirtschaft

### Umsatz und Produktion der schweizerischen chemischen Industrie im 2. Quartal 1980

*Umsatz im 2. Quartal 1980: + 1,7%, leichte Zunahme gegenüber dem Vorjahresquartal.*

Der Umsatzindex der chemischen Industrie der Schweiz hat im 2. Quartal 1980 einen Indexstand von 126,9 Punkten (Basis: Durchschnitt 1975 = 100) erreicht, was einer Zunahme um 1,7% gegenüber dem Vorjahresquartal entspricht. 1979 war der Umsatzwert im zweiten Quartal um 4,4% angestiegen.

Aus den vierteljährlich von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI) errechneten Indexwerten lässt sich eine weitere Verbesserung der Umsätze ersehen. Damit sind jedoch keine Aussagen über die Ertragslage der Unternehmungen der Chemiebranche möglich.

*Produktion im 2. Quartal 1980: + 5,18%, weitere Zunahme gegenüber dem Vorjahresquartal.*

Der von der SGCI berechnete Produktionsindex erreichte im 2. Quartal 1980 einen Indexstand von 232,5 Indexpunkten (Basis 1965 = 100), was einer Zunahme um 5,1% gegenüber dem Vorjahresquartal entspricht. 1979 hatte sich ein Rückgang von 4,4% ergeben.

Im 2. Quartal 1980 erreichte der Produktionsindex der Schweizer Chemie einen Stand von 232,5 Indexpunkten (Vorjahr: 221,3). Verglichen mit dem 2. Quartal 1979 hat die Produktion der Sparten Sprengstoffe, Lacke und Farben sowie Schädlingsbekämpfungsmittel in stärkerem Masse zugenommen. Einen Produktionsanstieg verzeichneten auch die Farbstoffe und Pharmazeutika. Die Seifen- und Waschmittel sowie die Riech- und Aromastoffe hingegen weisen einen leichten Produktionsrückgang auf. Bescheidene Einbussen erlitten ebenso die Anorganika/Organika, Applikationsmittel und Kunststoffe. Das

Vergleichsquartal 1979 wies jedoch für diese drei Sparten erhebliche Steigerungsraten auf. *IC*

### Neues Industriegase-Werk von Messer Griesheim

Am 19.9.80 nahm die Messer Griesheim GmbH im neuen Rheinhafen in Krefeld Gellep am südlichen Ende der Bataverstrasse ein neues Werk in Betrieb.

Die Sparte Industriegase des zur Hoechst-Gruppe zählenden Unternehmens beschäftigt sich mit der Produktion und dem Vertrieb von technischen Gasen sowie mit der Entwicklung neuer gasverbrauchender Verfahren. Schwerpunkte des Geschäftes sind die aus der Luft gewonnenen Gase Sauerstoff, Stickstoff, Argon und weitere Edalgase. Die Produktpalette wird ergänzt durch Brenngase für industrielle Anwendungen.

Auf dem 30000 Quadratmeter grossen Gelände betreibt das Unternehmen ein sogenanntes Umfüllwerk, in dem Luftgase in Stahlflaschen umgefüllt und in Paletten verladen werden. Auch die für das Bundesgebiet zentrale Heliumabfüllung wurde von Antwerpen nach Krefeld verlegt. Das neue Werk bietet in der jetzigen Ausbaustufe Arbeitsplätze für ca. 50 Mitarbeiter. Für weitere Ausbaupläne hat Messer Griesheim eine 10000 Quadratmeter grosse Reservefläche erworben.

Der bisherige Standort des Werkes in Krefeld, Füttingsweg 34, wird zu einem Zentrum der zentralen Gase-Forschung und Entwicklung ausgebaut. Auch hier werden kurzfristig neue Arbeitsplätze geschaffen. Schon heute beherbergt das alte Werk Krefeld Technikumsanlagen für Kaltmahlen und Entgraten, Labors für die Lebensmitteltechnik und Wasseraufbereitung und andere Forschungseinrichtungen. Im vergangenen Jahr machte bereits die Inbetriebnahme der Cryo-Bank-Krefeld – einer Einrichtung zur Tiefkühlung von Materialproben – Schlagzeilen.

### Schweizer Chemie: Rund 50% der Beschäftigten in zwei Kantonen

Gemäss Industriestatistik vom September 1979 sind rund 50% des schweizerischen Chemie-Personals in zwei Kantonen, nämlich Basel-Stadt und Baselland, angestellt. Damit ist der Beschäftigtenstand in beiden Kantonen zusammen beinahe konstant geblieben (1979: 49,60%; 1978: 50,38%), womit Basel seine Bedeutung als Chemie-metropole weiterhin bestätigt.

*Insgesamt 62 260 Beschäftigte in der Schweizer Chemie*

Die schweizerische chemische Industrie beschäftigte 1979 genau 62263 Personen,

*Geographische Verteilung der Beschäftigten in der chemischen Industrie der Schweiz im Jahre 1979*

Kanton	Beschäftigte	in %
Basel-Stadt	24 760	39,78
Baselland	6 111	9,82
Aargau	5 772	9,27
Wallis	5 274	8,47
Zürich	4 879	7,84
Bern	3 433	5,51
Genf	2 811	4,51
St. Gallen	1 282	2,06
Waadt	1 186	1,90
Freiburg	1 082	1,74
Graubünden	1 079	1,73
Luzern	817	1,31
Thurgau	802	1,29
Solothurn	791	1,27
Tessin	733	1,18
Schaffhausen	680	1,09
Schwyz	375	0,60
Zug	154	0,25
Appenzell-A. Rh.	94	0,15
Uri	69	0,11
Glarus	33	0,05
Neuenburg	25	0,04
Nidwalden	21	0,03
Appenzell-I. Rh.	–	–
Jura	–	–
Obwalden	–	–
<b>Total</b>	<b>62 263</b>	<b>100</b>

was einer leichten Zunahme um 1,2% gegenüber dem Vorjahr entspricht. Gesamt-schweizerisch gesehen hat jedoch das Industrie-personal 1979 gegenüber dem Vor-jahr um 0,8% von 683692 auf 678179 oder um 5513 Personen abgenommen. Damit wies die Schweizer Chemie eine leichte Zunahme des Industriepersonals auf, wäh- rend gesamtwirtschaftlich eine ähnliche Ab- nahme stattfand.

In Basel-Stadt waren 24760 Personen oder 39,78% und in Baselland 6111 Personen oder 9,82% des Chemie-Personals be- schäftigt. Erfasst man etwas über 90% der gesamten Beschäftigten, so befanden sie sich in 10 Kantonen, nämlich Basel-Stadt, Baselland, Aargau, Wallis, Zürich, Bern, Genf, St. Gallen, Waadt und Freiburg. Die restlichen 10% verteilten sich auf 13 Kan- tone; in 3 Kantonen, Appenzell-Inner- rhoden, Jura und Obwalden, hat die che- mische Industrie keine Beschäftigten.

### Beschäftigte in der Schweizer Chemie im europäischen Vergleich

Der europäische Chemieverband CEFIC (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique) veröffentlicht mit sei- nem Jahresbericht jeweils wirtschaftliche Vergleichsdaten aus dem Bereich der che- mischen Industrie. Diese Statistiken zeigen, dass die chemische Industrie in Westeuropa im Jahre 1979 2287100 Personen beschäf- tigt, was einer leichten Abnahme um 2800 Einheiten oder 0,1% gegenüber dem Vor- jahr entspricht. Die Staaten der EG (Bun- desrepublik Deutschland, Grossbritan-

nien, Frankreich, Italien, Niederlande, Bel- gien, Luxemburg, Dänemark und Irland) beschäftigten 1808500 (Vorjahr: 1814000) Arbeitnehmer, was rund 79% ausmacht, während Spanien, Norwegen, Schweden, Finnland, Österreich und die Schweiz die restlichen 478000 (Vorjahr: 475800) be- schäftigten.

Laut Angaben des CEFIC blieb der Anteil der Schweiz mit 61500 Mitarbeitern oder knapp 2,7% in etwa konstant (neuste Schweizer Zahlen nach Industriestatistik vom April 1980: 62260 Beschäftigte). Auf die gesamte schweizerische Industrie bezo- gen beschäftigte die Schweizer Chemie im Jahre 1979 9% des in der Industrie tä- tigen Personals und rund 2,3% der ge- samten aktiven Bevölkerung. Die grössten europäischen Arbeitgeber im Sektor Che- mie sind die chemische Industrie in der Bundesrepublik Deutschland (548000 Ar- beitnehmer), in Grossbritannien (438000), in Frankreich (300900), in Italien (292500) und in Spanien (215000; alle Daten für 1979). Am meisten Arbeitnehmer im Sektor Chemie zählt man in den Vereinigten Staa- ten (1112000). IC

### Leicht erhöhter Anteil der ausländischen Arbeitskräfte in der chemischen Industrie

Gegenüber dem Vorjahr hat die Zahl der ausländischen Arbeitskräfte (Niedergelasene, Jahresaufenthalter, Saisonarbeiter, Grenzgänger) um 3,0% zugenommen. Dies wird aus einer gesamtschweizerischen Erhebung ersichtlich, die Ende April 1980

einen Bestand von 647575 erwerbstätigen Ausländern (gegenüber 628616 vor Jahres- frist) auswies. Klammert man die Nieder- gelassenen, die arbeitsmarktrechtlich den Schweizern gleichgestellt sind, aus, so ist die Zahl der kontrollpflichtigen Arbeit- nehmer um 0,9% auf 280045 angestiegen. Von den 647575 erwerbstätigen Auslän- dern entfielen 19143 (Vorjahr: 18751) auf die chemische Industrie, was einem Anteil von 3,0% (1979: 3,0%) entspricht. Wer- den in der April-Erhebung auch für die chemische Industrie die Niedergelassenen ausgeklammert, so lässt sich eine leichte Erhöhung der kontrollpflichtigen Arbeits- kräfte um 104 Einheiten oder 1,1% fest- stellen (1980: 9601). Diese ausländischen Arbeitskräfte teilten sich auf in 1997 Jah- resaufenthalter (Vorjahr: 2226), 14 Saison- arbeiter (Vorjahr: 11) und 7590 Grenz- gänger (Vorjahr: 7260). IC

### Aerosol-Produktionsbilanz Europa 1978/79 (Europa ausschliesslich RGW-Bereich)

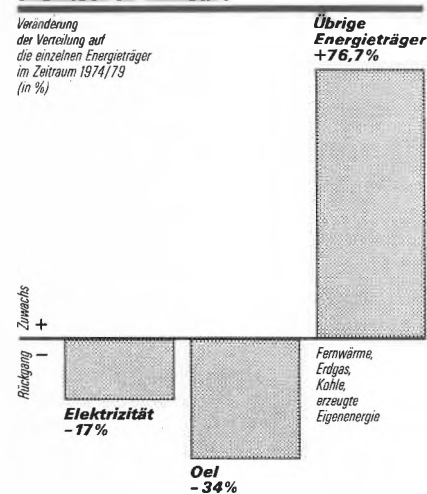
	in Mio Packungen		Veränderung
	1978	1979	in %
Belgien	52,1 +	60,8 *	+ 16,7
Dänemark	9,5 +	9,9 *	+ 4,2
Bundesrepublik Deutschland	450,0 +	467,0 *	+ 3,8
Finnland	14,4 +	18,1 *	+ 25,1
Frankreich	412,1 +	418,7 *	+ 1,6
Grossbritannien	563,5 +	522,0 *	- 7,4
Italien	207,2 +	226,8 *	+ 9,5
Jugoslawien	30,0	30,0	-
Niederlande	139,0 +	158,8 *	+ 14,3
Norwegen	12,5 +	10,2 *	- 18,4
Österreich	37,6 +	36,4 *	- 3,4
Schweden	12,3 +	11,8 *	- 3,9
Schweiz	44,1 +	50,0 *	+ 13,5
Spanien	130,5 +	155,7 *	+ 19,3
Türkei	12,0	8,5	- 29,2
Europa	2126,8	2184,7	+ 2,7

\* Bei diesen Zahlen handelt es sich um die verbandsseitig ermittelte oder geschätzte nationale Produktion. Export und Import wurden nicht berück- sichtigt. Es lassen sich deshalb nur bedingt

Rückschlüsse auf den tatsächlichen Ver- brauch von Sprays ziehen. Von einigen Ländern lagen bis zum Redak- tionsschluss noch keine Angaben für 1979 vor.

### Rohenergieverbrauch in der chemischen Industrie

Veränderung der Verteilung auf die einzelnen Energieträger im Zeitraum 1974/79 (in %)



Quelle: Schweiz. Energie-Konsumenten-Verband von Industrie und Wirtschaft (EKV)

Eine vom Schweizerischen Energie-Kon- sumenten-Verband von Industrie und Wirt- schaft (EKV) durchgeführte Erhebung gibt einen interessanten Anhaltspunkt darüber, was die Industrie zur besseren Nutzung der Primärenergieträger unternimmt. Die che- mische Industrie hat im Zeitraum 1974/79 ihren Erdgasverbrauch von 0,1% auf 27,21% gesteigert, während gleichzeitig der Ölverbrauch um 34,04% zurückging und bei der Elektrizität 17,02% eingespart werden konnten. Diese Substitutionsbemühun- gen lassen sich auch bei der Kohle, der Fernwärme und der erzeugten Eigenenergie in konkreten Zahlen nachweisen. Im Jahre 1979 teilte sich der Rohenergie- verbrauch der chemischen Industrie wie folgt auf die einzelnen Energieträger auf: Elektrizität (ohne thermische Eigenstrom- erzeugung) 22,32%, Fernwärme 0,74%, Erdgas 27,21%, Öl 30,67%, Kohle 1,94%, erzeugte Eigenenergie (ohne hydraulische Eigenstromerzeugung) 17,12%. IC

## Unser Kommentar zur Leserbefragung der «Chemischen Rundschau»

Das Institut Isopublic in Zürich hat im Auftrag der «Chemischen Rundschau» eine Leserbefragung bei den Empfängern dieser Zeitschrift durchgeführt.

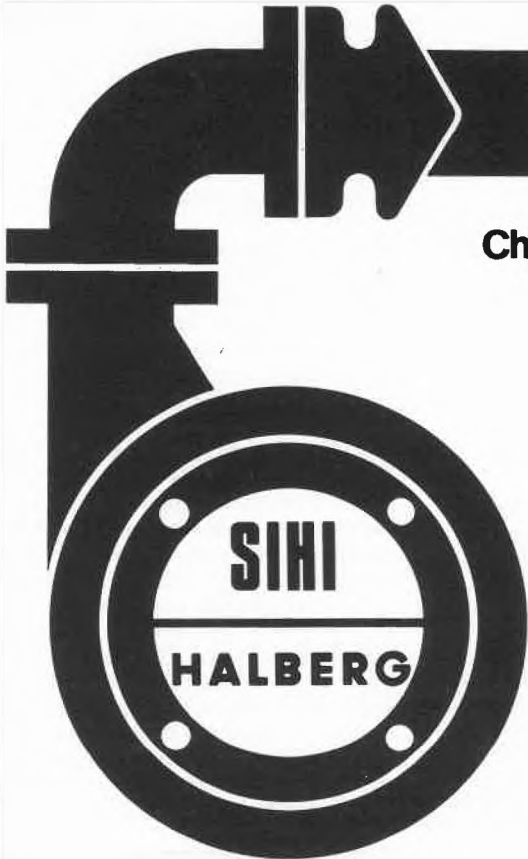
Es ehrt uns ausserordentlich, dass die CHIMIA|Chemie-Report mit 20% das zweitbeste «Leser-Resultat» erzielt hat. Neben den 100% (!) der «Chemischen Rundschau» steht dieses Resultat aber eher bescheiden da.

Wir zweifeln keinen Augenblick daran, dass diese Umfrage seriös durchgeführt wurde. Bei der Beurteilung des Ergebnisses gilt es aber, folgendes unbedingt zu beachten:

Für den potentiellen Inserenten ist es wichtig, objektiv über die Leser-Zahlen informiert zu werden. Da die Umfrage nur bei den Empfängern der «Chemischen Rundschau» durchgeführt wurde, kann das Ergebnis unmöglich repräsentativ für alle an der Chemie Interessierten sein. Bei Repräsentativumfragen für Wahlvorhersagen werden schliesslich auch nicht nur Anhänger des einen oder anderen Kandidaten befragt, sonst würde jeder mit voraussichtlich 100% gewinnen und das böse Erwachen käme erst nach den Wahlen!

Aus dieser Sicht betrachtet, erscheinen uns die «100% Leserschaft» der «Chemischen Rundschau» eher mit Vorsicht zu geniessen – und die Ergebnisse der übrigen Zeitschriften stehen statt bescheiden daneben plötzlich in einem anderen Licht da. Weil viele Empfänger dieser «Umfragezahlen» sich kaum die Mühe genommen haben dürften, den ganzen Kommentar genau durchzulesen, sondern nur auf die Zahlen abgestellt haben, drängte sich eine solche Stellungnahme der betroffenen Konkurrenz auf.

Verlagsleitung



### Pumpenbau Schaffhausen AG

8200 Schaffhausen Goldsteinstrasse 2  
Telefon 053-4 30 21

**Leistungsbereich**  
Bei n = 1450 l/min  
Förderstrom bis 470 m<sup>3</sup>/h  
Förderhöhe bis 57 m  
Bei n = 2900 l/min  
Förderstrom bis 350 m<sup>3</sup>/h  
Förderhöhe bis 145 m

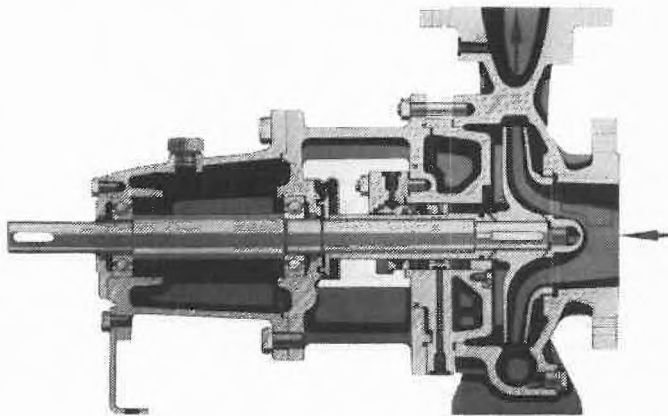
**Temperatur**  
Grauguss von -30 bis +200°C  
Kugelgraphitguss von -60 bis +350°C  
Chrom-Nickel-  
Molybdän-Stahlguss von -100 bis +300°C

### Chemie-Normpumpe

## CBS

nach DIN 24256

**Anwendungsbereich**  
Förderung von Säuren, Kohlenwasserstoffen, Laugen,



# Forschung, Wissenschaft

## Präparative Festkörperchemie in Niederdruckplasmen \*

Stanislav Vepřek

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

### Abstract

A brief comparison of various kinds of plasmas of electrical discharges is given followed by a discussion of their preparative applications with emphasis on solid materials. Several selected examples illustrate the present status in the area of basic research and industrial applications. Finally, expected future trends are summarized.

### 1. Einführung

Die Chemie in ionisierten Gasen – «Plasmen» – verzeichnete in der Vergangenheit wiederholte Perioden von fieberhafter wissenschaftlicher Aktivität, denen jedoch, mangels breiterer industrieller Anwendungen, wiederum Jahre der Ernüchterung folgten [1–10]. Einer der Hauptgründe dieser Entwicklung lag darin, dass sich die Untersuchungen überwiegend mit Gasphasensynthesen befassten, bei denen die für plasma-chemische Reaktionen recht typische, mangelhafte Selektivität von grossem Nachteil ist. Eine plasma-chemische Umwandlung verläuft nach dem in Abb. 1 dargestellten Schema.

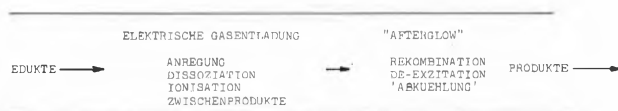


Abb. 1: Schematischer Ablauf einer plasmachemischen Umwandlung

Werden in der hochenergetischen – «heissen» – Plasmazone wertvolle, stark endotherme Zwischenprodukte gebildet, so muss deren Zersetzung beim Austritt aus dem Plasma durch gezieltes Abschrecken verhindert werden. Bei der eingehend untersuchten Umwandlung von Methan in Acetylen in einem Hochtemperaturplasma bei Atmosphärendruck wird zum Beispiel die maximale Acetylenkonzentration im Gasgemisch bei Strömungsgeschwindigkeiten von etwa 270 m/s in etwa 0.5 bis 1 ms erreicht (Abb. 2). Um

\* Erweiterte Fassung eines Vortrages anlässlich der Tagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 15. Februar 1980 in Zürich. Bei der Redaktion eingegangen am 27. Oktober 1980.

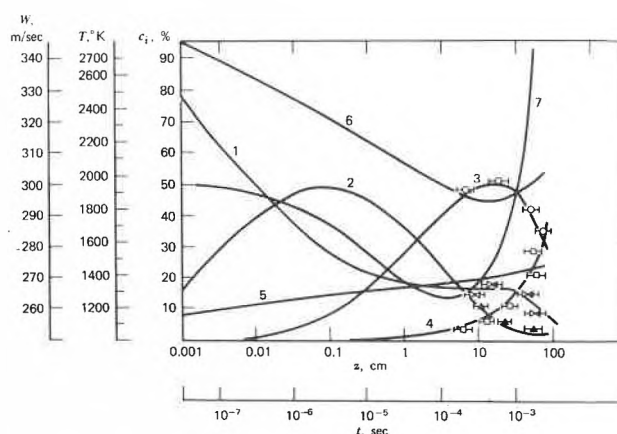


Abb. 2: Zeitlicher Ablauf der Methan-Acetylen-Umwandlung in einem Plasmastrahl: Die Kurven 1 bis 5 zeigen die Konzentrationen von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}$  und  $\text{H}_2$ ; Kurve 6 die Temperatur und Kurve 7 die Strömungsgeschwindigkeit. Koordinate  $z$  ist der Abstand von der Methaneintrittsöffnung in den Plasmastrahl (nach [11])

eine weitere Pyrolyse zu verhindern, muss in diesem Augenblick das Gasgemisch mit einer Temperatur von über 2000 K innerhalb von 1 ms auf einige wenige hundert Grad abgeschreckt werden [11]. Die damit verbundenen typischen Abkühlungsgeschwindigkeiten von  $10^6$  Grad/s stellen enorme technische Probleme dar.

Auch die für die Prozessoptimierung notwendigen theoretischen Berechnungen derartiger Systeme sind sehr aufwendig und sind deswegen bisher nur in wenigen Fällen durchgeführt worden [11–15].

Ähnliche Probleme treten auch bei chemischen Umwandlungen in Mittel- und Niederdruckentladungen auf. Zwar ist die kinetische Temperatur der Moleküle – «Neutralgastemperatur»  $T_n$  – wesentlich niedriger und kann auch weitgehend frei gewählt werden (z. B. zwischen  $\sim 77$  und  $\sim 1300$  K), aber die hohe Elektrentemperatur  $T_e$  hat starke Abweichungen des Systems vom thermodynamischen Gleichgewicht zur Folge (vgl. Tabelle 1). Folglich dominieren Elektronen-, Ionen- und Radikal-Molekülreaktionen die Chemie derartiger Systeme.

**Tabelle 1:** Einige typische Parameter der Niederdruck- und Hochtemperaturplasmen.

Niederdruckplasmen:		
Druck ( $p$ )	$10^{-2}$ –	10 Torr
Entladungsstromdichte ( $i$ )	$10^{-3}$ –	1 Acm $^{-2}$
Neutralgastemperatur ( $T_n$ )	77 –	1300 K
Elektronentemperatur* ( $T_e$ )	100000 –	20000 K
Vibratorische Temperatur* ( $T_v$ )		$\leq 5000$ K
Rotatorische Temperatur* ( $T_r$ )	$T_n \leq T_r < T_v$	
Ionisationsgrad	$10^{-8}$ –	$10^{-5}$
Dissoziationsgrad	$10^{-3}$ –	0.8
Hochtemperaturplasmen:		
Druck		760 Torr
Entladungsstromdichte	10 –	$10^5$ Acm $^{-2}$
Temperatur $T_n < T_e$	10000 –	40000 K
Ionisationsgrad		$\sim 1$

\* In den meisten Fällen liegt, streng genommen, keine Boltzmannsche Energieverteilung vor und die Temperaturen  $T_e$ ,  $T_v$ ,  $T_r$  sind eher als ein Mass für die mittlere, in dem jeweiligen Subsystem gespeicherte Energie zu betrachten.

Obwohl die Bildungsgeschwindigkeiten von verschiedenen hochwertigen Verbindungen wie Hydrazin, Ozon, u. a. recht gross sein können, werden diese meist wenig stabilen Moleküle durch Folgereaktionen im Plasma und im Afterglow wieder zersetzt. So liegt die Hydrazin-Ausbeute typisch um 0,01 %, was bei dem durch niedrigen Gasdruck beschränkten Durchsatz die Plasmasynthese technisch uninteressant erscheinen lässt.

Nur Dank der Tatsache, dass es keine andere, ökonomisch günstigere Alternative gibt, wird Ozon mittels sogenannter «stiller Entladungen» («kalte» Plasmen beim Atmosphärendruck) ohne wesentliche Verbesserungen seit der empirischen Entwicklung von Siemens'schen Ozonizatoren im vorigen Jahrhundert mit einem Wirkungsgrad von weniger als 5 % gross-technisch produziert. Erst nachdem die benötigten Geschwindigkeitskonstanten der wichtigsten Elementarreaktionen gemessen wurden, konnten kürzlich einigermaßen vollständige kinetische Berechnungen des Systems durchgeführt werden, die gezeigt haben, dass durch eine gezielte Steuerung des zeitlichen Ablaufs der elektrischen Gasentladung der Wirkungsgrad wesentlich erhöht werden sollte [16]. Die bisherigen experimentellen Resultate [18, 19] haben diese Berechnungen im wesentlichen bestätigt und sie lassen die Hoffnung zu, dass während den nächsten Jahren der Wirkungsgrad der Ozonproduktion wesentlich gesteigert werden könnte.

Die Methan-Acetylen Umwandlung im Hochtemperaturplasma und die Ozonsynthese im «kalten» Plasma wurden hier als Beispiele der Komplexität der plasmachemischen Prozesse und des daraus resultierenden sehr schwierigen Weges zu optimalen und wirtschaftlichen industriellen Verfahren erwähnt. Die heute wichtigsten industriellen Anwendungen der Plasmachemie befassen sich jedoch mit heterogenen Systemen Fest-

körper-Gase, denen früher relativ wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden war (vgl. Ref. [4] S. 12).

Für die im letzten Jahrzehnt erfolgte rasche Entwicklung der Plasmachemie können drei Gründe genannt werden:

Erstens führt die Präsenz der festen Phase im Kontakt mit dem Plasma automatisch eine gewisse Selektivität in die ablaufenden chemischen Prozesse ein und vereinfacht somit die empirische Entwicklung und Optimierung. In der Tat wurden derartig wichtige Verfahren wie Plasmaätzen und Chemische Abscheidung in Niederdruckplasmen für industrielle Anwendungen vorwiegend empirisch entwickelt, und erst im nachhinein gewinnt man zunehmendes Verständnis der Kinetik, der Elementarprozesse und Mechanismen.

Zweitens können auch in den Niederdruckentladungen genügend hohe Reaktionsraten erreicht werden [20]. Der letzte und vielleicht wichtigste Grund ist der Bedarf der Industrie, vor allem der Mikroelektronik, nach neuen, mit der gesamten Technologie kompatiblen Verfahren, wobei niedrige Temperaturen, niedriger Energieverbrauch, Automatisierungsmöglichkeiten und nicht zuletzt auch ökologische Aspekte die Anwendung von Niederdruckplasmen geradezu prädestinieren\*. Im folgenden wollen wir die Diskussion auf die Niederdruckplasmen beschränken und zunächst deren Anwendungsgebiete aufzählen [21]:

- Plasmaätzen und Abscheidung von dünnen Filmen bei der Herstellung von integrierten Mikroschaltungen [8, 29].
- Darstellung von neuen Substanzen und von bekannten Substanzen mit neuen, ungewöhnlichen Eigenschaften zwecks Grundlagenforschung (z. B.  $P_3N_5$  [38]; a-P (schwarz) [20, 39–44]).
- Herabsetzung der Darstellungstemperatur (z. B. beim Kristallwachstum [27], in der Halbleitertechnologie [28, 29], bei der Darstellung von korrosions- und abriebfesten Schutzschichten [30–32]).
- Modifizierung von Oberflächen und oberflächennahen Schichten (z. B. Behandlung von Oberflächen organischer Polymerfolien [33], Nitridierung, Oxidation, Borierung usw. von Metallen [34–36]).
- Modifizierung von Bulkigenschaften (z. B. Darstellung nichtstöchiometrischer Verbindungen; Passivierung von Korngrenzen im polykristallinen Silizium [37]).

Im vorliegenden Artikel werden nur anorganische Stoffe behandelt. Über die Anwendungen von Niederdruckplasmen zur Darstellung organischer und metallorganischer Verbindungen liegen zahlreiche Berichte vor [22, 23].

\* Die breite Problematik der Hochtemperaturplasmen kann hier nicht behandelt werden, und es muss auf die einschlägige Literatur verwiesen werden [7, 9, 11, 14, 17].

**2. Plasmen elektrischer Entladungen**

Bei Temperaturen von über 10000 K wird jedes Gas ionisiert, und es geht in den vierten Aggregatzustand – genannt «Plasma» – über [24, 25]. Sämtliche Plasmen für Forschungs- und Industriezwecke werden mittels elektrischen Entladungen erzeugt, in denen die Ionisation durch Elektronenstöße erfolgt. Je niedriger der Gasdruck, desto grösser ist der Unterschied zwischen der Elektronen- und Neutralgastemperatur (Tabelle 1). Für chemische Belange ist der Energiegehalt verschiedener Plasmatypes von Interesse (Abb. 3). Da bei Temperaturen oberhalb von etwa 6000 K alle Stoffe längst verdampft sind und die meisten Gasmoleküle und Radikale vollständig dissoziieren, spielen sich die chemischen Prozesse inklusive Verdampfung und Abscheidung beim schnellen Zusammenmischen der Edukte mit dem Hochtemperaturplasma und beim Abschrecken in den Randzonen ab (vgl. Abb. 2).

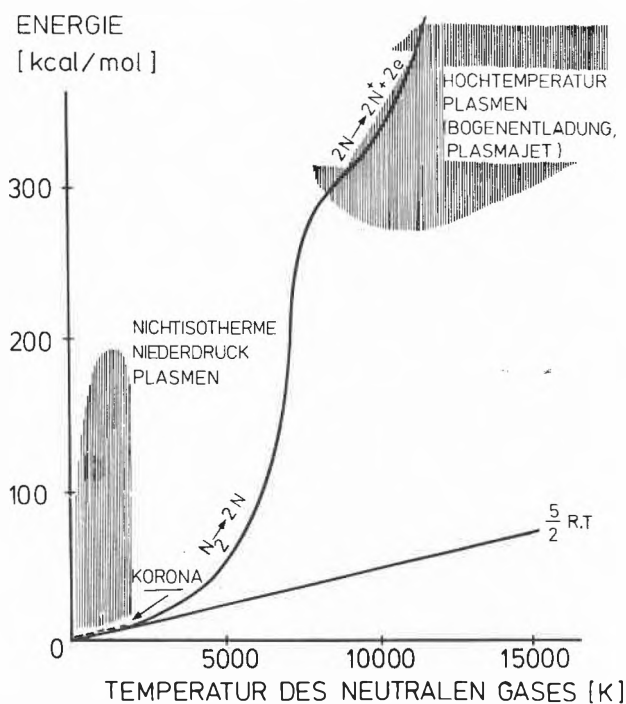


Abb. 3: Vergleich des Energiegehalts und der Neutralgastemperatur verschiedener Plasmen (schematisch) und der Enthalpie von Stickstoff im thermodynamischen Gleichgewicht

Im Unterschied dazu kann die Neutralgastemperatur der Niederdruckplasmen nach Bedarf dem Verdampfungsdruck der meisten Stoffe angepasst werden (Abb. 3), sodass diese als Festkörper im Kontakt mit dem Plasma bleiben können. Da auch der Energiegehalt derartiger Plasmen durch Änderung der Stromdichte in einem breiten Bereich variiert werden kann, bieten sich dem Festkörperchemiker mannigfaltige und bisher nur wenig ausgenutzte präparative Möglichkeiten [20, 26]. Bevor auf diese näher eingegangen wird (vgl. Abschnitt 3), soll noch die Erzeugung von Niederdruck-

plasmen kurz erläutert werden. Die wichtigsten Möglichkeiten sind in Abb. 4 schematisch dargestellt.

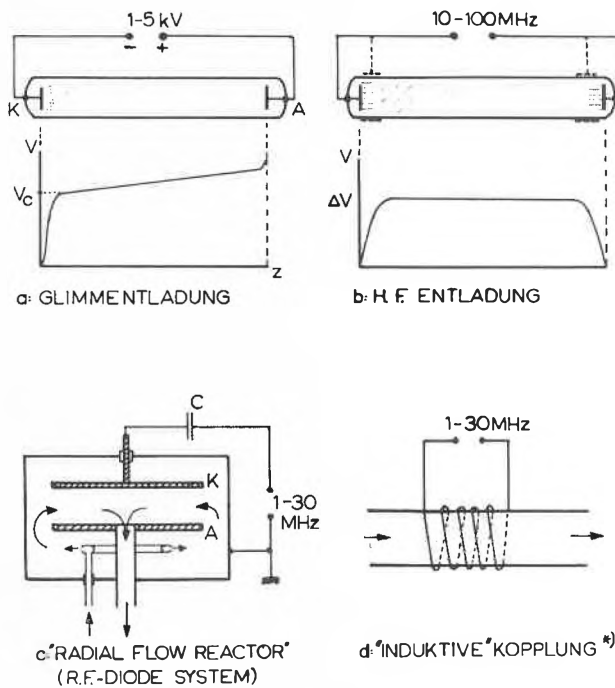


Abb. 4: Verschiedene experimentelle Anordnungen zur Erzeugung von Niederdruckplasmen (vgl. Text)

Die Gleichstrom-Glimmentladung (Abb. 4a) [25] ist gekennzeichnet durch kompliziert strukturierte Kathodengebiete (vgl. K, Abb. 4a,) denen die axialhomogene «positive Säule» folgt. Bei der Kathode findet man einen starken Anstieg des elektrischen Potentials, V, («Kathodenfall», Vc – vgl. Abb. 4a), während in der positiven Säule die axiale Feldstärke  $E_z = \Delta V / \Delta z$  konstant und relativ klein ist (5–30 V/cm). Durch den starken Potentialabfall in Kathodennähe werden positive Ionen beschleunigt und prallen mit hoher Energie auf die Kathode, die dadurch ständig zerstäubt (verbraucht) wird. Die auf die Kathode aufprallenden Ionen, angeregten Atome und Moleküle und Photonen erzeugen Sekundärelektronen, die zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendig sind. Wegen ihrer hohen Beweglichkeit tragen die Elektronen den überwiegenden Anteil des elektrischen Stromes in der positiven Säule.

Der Aufbau einer Hochfrequenzentladung ist vom theoretischen Gesichtspunkt her komplizierter [46–48], und wir beschränken uns nur auf einige für die folgende Diskussion wichtige Bemerkungen. Derartige Entladungen können entweder mit Innen- oder Aussen- elektroden (Abb. 4b, gestrichelt) aufrechterhalten werden. Die Plasmasäule ist gegenüber den Elektroden stets positiv, und die Potentialdifferenz, ΔV (Abb. 4b), hängt von den Versuchsbedingungen ab: sie nimmt zu mit zunehmender mittlerer Hochfrequenzstromdichte an den Elektroden, mit abnehmendem Gasdruck und mit abnehmender Frequenz.

Bei Frequenzen zwischen etwa 10 und 100 MHz und Drucken von  $10^{-1}$  bis einigen Torr sind die Plasmasäule einer H.F.- und die positive Säule einer Gleichstromglimmentladung äquivalent [20]. Dies ist für die Grundlagenforschung ein wesentlicher Vorteil, da man nach Bedarf die eine oder andere Anordnung wählen kann: Die H.F. Entladung mit äusseren Elektroden eignet sich besser für präparative Arbeiten (z.B. keine Probleme mit Erosion von inneren Elektroden durch aggressive Gase), während man für Messungen mit elektronischen Geräten vorteilhafter eine Gleichstromentladung benutzt (z.B. für Massenspektrometrie, *in situ* Thermogravimetrie [49], u.a.).

Für industrielle Zwecke wird meistens der «Radial-Flow» Reaktor, bestehend aus zwei runden metallischen Platten (vgl. K und A in Abb. 4c) in einem Vakuumgefäss aus rostfreiem Stahl verwendet. Die untere Platte ist mit dem Gefäss galvanisch verbunden, sodass die mittlere H.F.-Stromdichte darauf wesentlich kleiner ist als diejenige auf die galvanisch isolierte Elektrode K. Demzufolge ist die Kathode K gegenüber dem Plasma stark negativ. Sie wird von energetischen (positiven) Ionen intensiv bombardiert und unter Umständen zerstäubt, wie die Kathode einer Gleichstromglimmentladung. Die Wirkung des Ionenbeschusses nimmt mit zunehmender Potentialdifferenz zu, die wiederum von den Entladungsparametern abhängt, ähnlich wie das oben diskutierte  $\Delta V$  (vgl. Abb. 4b). Als Regel werden an der «Kathode» K befestigte Proben bei niedrigem Druck ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  Torr) geätzt [50, 51], während die plasmachemische Abscheidung vorteilhafter bei höherem Druck ( $10^{-1}$ –1 Torr) an der «Anode» A durchgeführt wird [51] (Ausnahme «Ionplating» – vgl. Abb. 5).

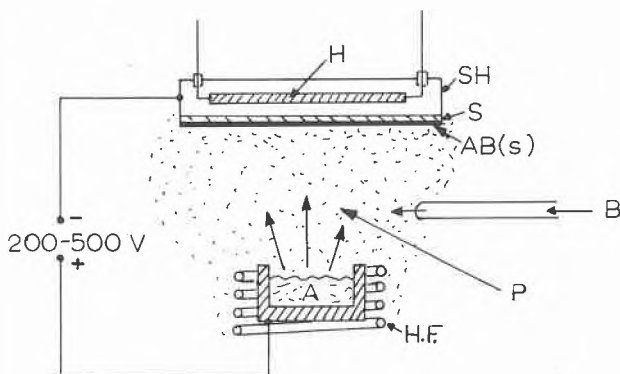


Abb. 5: Experimentelle Anordnung für «Ion Plating»: A – Ausgangsstoff im Tiegel, HF – Hochfrequenzheizung, SH – Substrathalter, H – Substratheizung, S – Substrat, AB(s) – Deposit – Verbindung, B – Eduktgas-Einlass, P – Plasma

In der Literatur wird oft die sogenannte «induktive» Kopplung beschrieben (z. B. [4]). Eine genaue Betrachtung zeigt jedoch, dass diese bei einem niedrigen Druck (kleiner als einige Torr) überwiegend kapazitiv ist [20, 45]. Sie eignet sich für gewisse präparative An-

wendungen (z.B. [22]), ist jedoch wegen ihrer komplizierten Geometrie schwieriger reproduzierbar und theoretisch weniger gut erfassbar als die in Abb. 4b dargestellte Anordnung mit äusseren Elektroden.

Zum Schluss dieses Abschnitts wollen wir noch das elektrische Verhalten eines Festkörpers im Plasma der positiven Säule betrachten. Ist der Festkörper klein (oder genauer gesagt, ist sein Widerstand viel grösser als derjenige des Plasmas über dieselbe axiale Distanz), so verhält er sich ähnlich wie ein Isolator (Glaswand). Wegen der hohen Beweglichkeit und Temperatur der Elektronen ist am Anfang ihr Strom zur Festkörperoberfläche viel höher als derjenige der Ionen. Dadurch lädt sich die Oberfläche («Wand») negativ auf, bis die Ströme der positiven und negativen Ladungsträger gleich sind. In typischen Niederdruckplasmen erreicht die Differenz zwischen dem Plasma- und dem Wandpotential 5–10 Volt [25]; zu wenig, um physikalische Zerstäubung verursachen zu können (die minimale notwendige Energie dazu beträgt typisch einige 10 eV [53]). Wird der (elektrisch leitende) Festkörper z.B. durch den Substrathalter über eine regulierbare Spannungsquelle mit einer der Elektroden verbunden, kann sein Potential gegenüber dem Plasma variiert werden, sodass entweder Ionen- oder Elektronenstrom dominieren (vgl. Theorie der Langmuirschen Sonde [25, 53, 54]). In einer Hochfrequenzentladung kann durch kapazitive Kopplung des Substrats mit einer der Elektroden (oder mit Erde) das Potential der Festkörperoberfläche negativer als das Wandpotential werden [55].

### 3. Die Wirkung von Niederdruckplasmen auf ein chemisches System

Einfachheit halber beschränken wir uns hier auf Phänomene rein chemischer Natur ohne Berücksichtigung der Wirkung hochenergetischer Ionen: Dies entspricht dem im vorherigen Abschnitt betrachteten Fall eines Festkörpers, der sich auf dem (örtlichen) Wandpotential befindet.

Damit soll keinesfalls der Eindruck erweckt werden, dass der Beschuss der Oberfläche mit energetischen Ionen oder Elektronen keinen wesentlichen Einfluss auf den Ablauf der chemischen Prozesse hat. Im Gegenteil; der Ionenbeschuss spielt eine wesentliche Rolle beim Plasmaätzen [56] und bei chemischer Zerstäubung [26, 57–59], und auch die Erhöhung der Reaktionsrate durch Elektronenbeschuss wurde demonstriert [60]. Der Übersichtsartikel von Harold Winters vermittelt eine hervorragende Zusammenfassung des heutigen Verständnisses derartiger Phänomene [61].

Alle solche Prozesse benötigen jedoch eine gewisse minimale Energie («thresholdenergy»), die weder die Elektronen noch die Ionen besitzen, wenn sich die Festkörperoberfläche auf dem Wandpotential befindet. Darüberhinaus sind die Ströme der Ladungsträger um Grössenordnungen kleiner als diejenigen der elektrisch neutralen Atome und Radikale. Es ist daher gerecht-

fertigt, in derartigen Fällen den direkten Einfluss der Ionen und Elektronen zunächst zu vernachlässigen und nur die Reaktionen der Atome und Radikale zu betrachten.

Diese durchaus vernünftige und übersichtshalber zweckmässige Vereinfachung soll jedoch in jedem neuen System überprüft werden. In den meisten Fällen stellt man einfach fest, dass der Teilchenstrom von (Ätzrate) beziehungsweise zu der Festkörperoberfläche (Abscheidungsrate) um Grössenordnungen höher ist als die Elektronen- und Ionenströme (vgl. z. B. [20, 39, 49, 62–64]). Folglich spielen bei derartigen chemischen Vorgängen die Elektronen und Ionen nur eine indirekte Rolle, indem sie die Konzentrationen der reagierenden Teilchen wie Atome und Radikale mitbestimmen.

### 3.1 Wirkung des Plasmas auf den Ablauf einer chemischen Reaktion

Man unterscheidet im wesentlichen zwei Grenzfälle [63]: Die schwachen Niederdruckentladungen ( $i \leq 1\text{--}3 \text{ mA/cm}^2$ , vgl. Tabelle 1 und Abb. 3) inklusive Koronaentladungen beeinflussen den Energiegehalt eines Systems relativ wenig. Die Konzentrationen von hochreaktiven Ionen und Radikalen können jedoch ausreichend sein, um eine sonst kinetisch gehinderte Reaktion bei niedrigen Temperaturen zu katalysieren. Beispiele der *katalytischen Wirkung*: Boudouard-Reaktion, Abscheidung von Silizium, Germanium, Bor, u. a. durch Zersetzung von gasförmigen Hydriden und Abscheidung von Oxiden und Nitriden bei niedrigen Temperaturen (vgl. Abschnitt 4.1).

In intensiven Niederdruckentladungen kann die innere Energie Werte von über 100 kcal/Mol erreichen (Stromdichte bis zu 1 A/cm<sup>2</sup>, vgl. Tabelle 1 und Abb. 3), so dass stark endotherme Reaktionen bei relativ niedrigen Temperaturen ablaufen können. In einem heterogenen System



kann, je nach der Lage des chemischen Gleichgewichts, durch ein solches Plasma entweder die chemische Verdampfung ( $\Delta H_f^0$  sehr hoch, stark endotherm ohne Plasma) oder die Abscheidung ( $\Delta H_f^0$  stark negativ, exotherm) gesteuert werden. Diese sogenannte *thermodynamische Wirkung* des Plasmas wurde an mehreren Beispielen demonstriert (vgl. Abschnitt 4.2) und auch theoretisch untersucht [65, 66].

Durch eine geeignete Wahl der Plasmamparameter kann sogar ein *chemisches Gleichgewicht* eingestellt werden, ein Zustand, in dem die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich sind; der Festkörper wird weder verbraucht, noch abgeschieden. In der Sprache der thermodynamischen Theorie dissipativer Systeme [67] heisst es, dass die chemischen Flüsse verschwinden. Das intensive Niederdruckplasma ist jedoch vom thermodynamischen Gleichgewicht weit entfernt (vgl.

Abb. 3), und in einem stationären Zustand gibt es immer nicht-verschwindende Teilchen- und Energieflüsse; das System hat eine niedrigere Entropie, aber die Entropieproduktion ist von Null verschieden [65, 67, 68].

Betrachtet man Systeme unter Gasströmung, so verlangt die für die Einstellung des chemischen Gleichgewichts notwendige Bedingung, dass die Verweilzeit,  $\tau_v$ , der Teilchen in der Plasmasäule genügend lang ist im Vergleich zur Relaxationszeit,  $\tau_r$ , mit der der chemische Gleichgewichtszustand erreicht wird,  $\tau_v \gg \tau_r$ . Bei axialer Strömungsrichtung (vgl. Abb. 4a, b) sind dann die Konzentrationen der Edukte und Produkte zeitlich und axial konstant:

$$\frac{d|X|}{dt} = \frac{d|X|}{dz} = 0; \quad X = A, B, C, D$$

Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu einem kinetischen stationären Zustand, für den gerade das Gegenteil zutrifft:

$$\tau_v \lesssim \tau_r; \quad \left( \frac{d|X|}{dt} \right)_{z=\text{konst.}} = 0; \quad \frac{d|X|}{dz} \neq 0$$

Durch örtliche Änderung der Plasmamparameter können die chemischen Gleichgewichte gezielt verändert und Konzentrationsgradienten erzeugt werden, die zum chemischen Transport führen.

Schlussendlich sei erwähnt, dass sich die Zusammensetzung der Gasphase und die Art der Spezies im allgemeinen von derjenigen im thermodynamischen Gleichgewicht unterscheidet. Sie ist zum Teil ähnlich der Zusammensetzung bei Temperaturen von einigen Tausend Grad, allerdings ohne den entsprechenden Beitrag der thermischen Verdampfung des Festkörpers, dessen Temperatur wesentlich niedriger ist. Die Plasmachemie in intensiven Niederdruckentladungen ist eine *Art Hochtemperaturchemie bei niedrigen Temperaturen*.

### 3.2 Wirkung des Plasmas auf die strukturellen Eigenschaften des Deposits

Die ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften von plasmachemisch dargestellten dielektrischen und halbleitenden Filmen sind vor allem auf ihren guten strukturellen Aufbau zurückzuführen. Obwohl bei niedrigen Temperaturen abgeschieden, haben diese Filme, verglichen mit aufgedampften und durch andere Methoden dargestellten Filmen eine wesentlich niedrigere Konzentration von Fehlstellen. Dies ist eine Voraussetzung für hohe elektrische Durchschlagsfestigkeit und niedrige dielektrische Verluste von Filmen aus SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20, 28, 29], P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> [38] und Fluorkohlenstoff- und Kohlenwasserstoffpolymeren [51].

Nur die plasmachemische Abscheidung von amorphem Silizium in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre liefert Material mit einer genügend niedrigen Zustandsdichte in der Beweglichkeitslücke und ermöglicht somit, die elektrischen Eigenschaften von amorphem

Silizium durch substitutionelle Dotierung zu kontrollieren [69–71].

Durch chemischen Transport in einem Stickstoff/Chlor-Plasma konnten Einkristalle von hochschmelzenden Nitriden (AlN, TiN, ZrN) bei Temperaturen von nur  $\sim 1000^\circ\text{C}$  und Abscheidungsrate bis zu einigen Zehntel Millimeter pro Stunde gezüchtet werden [27]. Als weitere Beispiele der bemerkenswerten Beeinflussung der strukturellen Eigenschaften von in Plasmen dargestellten Materialien sei die Abscheidung von chemisch sehr stabilem schwarzem Phosphor bei niedrigen Temperaturen bis zu  $10^\circ\text{C}$  [39–44] und von polykristallinem Silizium bei  $80^\circ\text{C}$  [72, 73] erwähnt.

Besonders erwähnt sei hier das sogenannte «Ion Plating» [30] (vgl. Abb. 5), bei dem die Abscheidung unter Ionenbeschuss des abgeschiedenen Materials erfolgt. Unter ähnlichen Bedingungen findet die Abscheidung an der «Kathode» des «Radial-Flow»-Reaktors statt (Abb. 4c), wobei in beiden Anordnungen auch von gasförmigen Edukten ausgegangen werden kann.

Tabelle 2: Vergleich der Eigenschaften von amorphem, durch «Ion Plating» dargestelltem Kohlenstoff mit denjenigen von Diamant und Graphit.

	Diamant	«a-Kohlenstoff»	Graphit
Härte nach <i>Vickers</i> (kg/mm <sup>2</sup> )	7000	$\sim 3000$	weich
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3.52	1.9–2	2–3
Bandlücke (eV)	5.6	2.8–4	Metall
El. Leitfähigkeit ( $\Omega\text{ cm}$ ) <sup>-1</sup>	$\geq 10^{-18}$	$10^{-9}$ – $10^{-5}$	$\sim 10^3$
Dielektrische Konstante	5.76	1.6–4.9	Metall
Opt. Brechungsindex	2.42	1.8–2	Metall
Transformationstemperatur (K)	1800	760	stabil
Wasserstoffkonzentration (At %)	0	10–25	$\sim 0$
Argonkonzentration (At %)	0	einige At %	0

Auf diese Art werden zum Beispiel aus einem Gemisch von Argon und Kohlenwasserstoff (z.B. Methan) Schichten von transparentem, gut isolierendem «amorphem Kohlenstoff» dargestellt [74, 75], deren Eigenschaften, verglichen mit Diamant und Graphit, in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Wegen seiner hohen Härte und niedrigen elektrischen Leitfähigkeit wurde das Material als «*amorpher Diamant*» (resp. «*diamond-like*») bezeichnet. Sein hoher Wasserstoff- und Argongehalt, die relativ niedrige Dichte, Bandlücke und Brechungsindex deuten jedoch darauf hin, dass es sich kaum um eine diamantähnliche Modifikation handeln kann. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass hierbei ein dreidimensional verknüpftes Netzwerk von dreifach und zum Teil möglicherweise auch vierfach koordinierten Kohlenstoffatomen vorliegt, wobei der eingebaute Wasserstoff die gebrochenen C–C-Bindungen

absättigt und dadurch elektrisch und optisch passiviert. Es können sich folglich keine zweidimensionale, für Graphitstruktur typische Schichten dreifach koordinierter C-Atome entwickeln. Dadurch gehen alle für das delokalisierte aromatische  $\pi$ -Bindungssystem typischen Eigenschaften verloren, und das Material bekommt die in Tabelle 2 zusammengefassten Eigenschaften.

Diese Beispiele zeigen deutlich, wie strukturelle Eigenschaften verschiedener Materialien durch plasmachemische Abscheidung beeinflusst werden können. Leider ist unser Verständnis der dafür wesentlichen Prozesse sehr unvollständig, und es können nur einige allgemeine Regeln genannt werden:

Beschuss der Oberfläche mit Ionen kann zu folgenden Prozessen führen: Oberflächendiffusion, Desorption, Dissoziation von adsorbierten Spezies, Ionenimplantation, Bildung von Strahlungsschäden (Leerstellen, usw.) und Zerstäubung.

Will man Materialien von guter Qualität abscheiden, so sollen die ersten drei Prozesse gefördert, die Ionenimplantation, Bildung von Strahlungsschäden und Zerstäubung jedoch unterdrückt werden. Dies kann durch Kontrolle der Ionenenergie erreicht werden.

Befindet sich die Oberfläche auf dem «Wandpotential» («floating potential»), so spielen die Ionen meistens nur eine untergeordnete Rolle und die strukturellen Eigenschaften des Deposits hängen im wesentlichen davon ab, ob die Abscheidung im chemischen Sinne reversibel oder irreversibel erfolgt\*: Findet die Abscheidung weit weg vom chemischen Gleichgewicht statt (d.h. die Geschwindigkeit der Rückreaktion – Gleichung (1) – ist praktisch gleich Null), so ist die Beweglichkeit der Spezies an der Oberfläche, beziehungsweise deren mittlere Diffusionslänge gering, und es wird eine metastabile Phase mit niedriger Aktivierungsenergie der Keimbildung und des Wachstums gebildet (Ostwaldsche Stufenregel). Ein typisches Beispiel ist die Abscheidung von amorphem Silizium durch plasmaaktivierte Zersetzung von Silan.

Wurde dagegen die Abscheidung vom Silizium durch chemischen Transport im Wasserstoffplasma durchgeführt, so konnte bei vergleichbaren Abscheidungsrate polykristallines Material bei  $60^\circ\text{C}$  gewonnen werden. Wie noch später gezeigt wird, kann das chemische Gleichgewicht der Reaktion (2)



durch die Wahl der Plasmaparameter auf die eine oder andere Seite verschoben werden, wobei sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion ohne kinetische Hemmungen bei Temperaturen bis zu  $\sim 10^\circ\text{C}$  ablaufen können. Findet nun die Abscheidung in der Nähe des

\* Allerdings können durch Auger-Rekombination erzeugte elektronische Übergänge in Isolatoren die chemischen Prozesse an der Oberfläche unter Umständen stark beeinflussen.

chemischen Gleichgewichts statt, so sorgt die an der Oberfläche des Deposits ablaufende Hinreaktion (d.h. die chemische Verdampfung) für die zur Bildung einer stabileren Modifikation notwendige Aktivierungsenergie.

#### 4. Beispiele

In diesem Abschnitt sollen nun zwecks Illustration der diskutierten allgemeinen Betrachtungen einige Beispiele dargestellt werden. Anschaulichkeithalber wurden Systeme gewählt, bei denen entweder die kinetische oder thermodynamische Wirkung dominieren. Es sei jedoch vermerkt, dass diese Trennung auf einer Vereinfachung basiert und in den meisten Systemen kaum die eine von der anderen zu trennen ist.

##### 4.1 Kinetische Wirkung schwacher Entladungen

Im heterogenen System



$$\Delta H_{298}^\circ = 41.3 \text{ kcal/Mol}, \quad \Delta S_{298}^\circ = 41.9 \text{ cal/K}$$

liegt das chemische Gleichgewicht bei Raumtemperatur links, oberhalb von  $\sim 1000^\circ\text{C}$  rechts. Trotzdem läuft in einem aus thermodynamischer Sicht geeigneten Temperaturgradienten nur ein äusserst langsamer chemischer Transport ab, da die Rückreaktion kinetisch gehemmt ist [76]. In einer schwachen Entladung oder sogar im «Afterglow» wird die Rückreaktion stark katalysiert und die Transportgeschwindigkeit ist nur durch die Gasdiffusion beschränkt [63].

Eingehende massenspektrometrische Untersuchungen [77, 78] lieferten Aufschluss über den Reaktionsmechanismus. Demnach dominiert bei der Rückreaktion der Ionen-Molekül-Reaktionsweg (4).



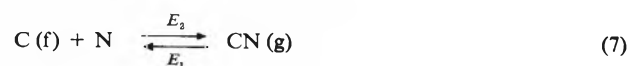
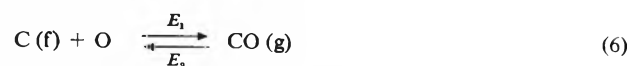
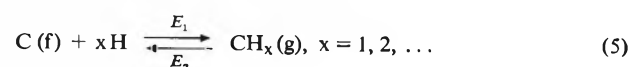
Der in Reaktion (4a) gebildete Kohlenstoff wird auf der Rohrwand abgeschieden. Das Elektron tritt hier tatsächlich als Katalysator auf, da es zwar an der Reaktionsfolge teilnimmt, dabei jedoch nicht verbraucht wird.

An diesem System konnte auch der Übergang von kinetischer Wirkung einer schwachen Entladung zur thermodynamischen Wirkung einer intensiven Entladung demonstriert werden [78]: Wird Kohlenmonoxid in eine Glimmentladung eingeführt, so dominiert bei niedrigem Entladungsstrom die Reaktion (4), und es wird  $\text{CO}_2$  gebildet. In erster Näherung ist die Reaktionsrate der Elektronenkonzentration, d.h. dem Entladungsstrom, proportional. Dies wurde auch für Stromdichten bis zu einigen  $\text{mA/cm}^2$  experimentell gefunden. Bei höheren Stromdichten wird jedoch das gebildete  $\text{CO}_2$  zunehmend stark zersetzt, sodass bei

Stromdichten von einigen hundert  $\text{mA/cm}^2$  nur CO in der Gasphase vorliegt, obwohl bei der herrschenden Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht  $\text{CO}_2$  dominieren sollte [78, 79]. Bei noch höheren Stromdichten wird dann auch CO zersetzt und, da die Neutralgastemperatur nur etwa  $1000^\circ\text{C}$  beträgt, wird der freigewordene Kohlenstoff abgeschieden [63].

##### 4.2 Thermodynamische Wirkung intensiver Entladungen

Als Beispiel kann der chemische Transport von Kohlenstoff in Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffplasma dienen. Das Kohlenstoff-Sauerstoff-System wurde bereits im vorherigen Abschnitt kurz erläutert. In allen drei Fällen erreicht die Temperatur des neutralen Gases und des Festkörpers höchstens  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$  [63, 64]. Bezeichnet man mit  $E_1$  und  $E_2$  die Plasmazonen mit relativ niedrigerem und höherem Energiegehalt,  $E_1 < E_2$ , so kann der Transport durch die Reaktionen (5) bis (7) beschrieben werden:



Demnach wird Kohlenstoff mit Wasserstoff und Sauerstoff in die Plasmazone von höherer Energie ( $E_1 \rightarrow E_2$ , «exotherm»), mit Stickstoff aber umgekehrt ( $E_2 \rightarrow E_1$ , «endotherm») transportiert.

Aufschlussreich für das Verständnis der Plasmachemie ist der Vergleich dieser Systeme unter Plasmabedingungen und im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur des neutralen Gases bzw. des Festkörpers:

Mit molekularem Stickstoff wird CN, resp.  $(\text{CN})_2$  erst oberhalb von  $2000^\circ\text{C}$  gebildet. Der Transport nach Reaktion (7) läuft demnach nur mit atomarem Stickstoff ab [64]. Dieser wird im Plasma durch einen elektronisch-vibratorischen Mechanismus bereits bei niedrigen Neutralgastemperaturen recht effizient gebildet [15] (Dissoziationsgrad bis zu  $\sim 60\%$  (27,66)), obwohl die thermische Dissoziation erst bei mehreren Tausend Grad stattfindet (Dissoziationsgrad von etwa 1% bei  $\sim 4000^\circ\text{C}$ ). Ohne Plasma ist deswegen Kohlenstoff mit Stickstoff nicht transportierbar. In einem Stickstoffplasma kann nicht nur Kohlenstoff transportiert, sondern unter geeigneten experimentellen Bedingungen sogar das polymere Paracyan,  $(\text{CN})_x$ , direkt aus den Elementen dargestellt werden [64].

Bei  $1000^\circ\text{C}$  wird zwar Kohlenmonoxid aus den Elementen problemlos gebildet, es ist jedoch nur ein äusserst langsamer endothermer Transport ( $T_2 \rightarrow T_1$ ,  $T_2 > T_1$ ) nach der Boudouard-Gleichung feststellbar [76] (vgl. auch Abschn. 4.1.1). Der «exotherme» Trans-

port nach Gl. (6) kann im thermischen Gleichgewicht\* (d.h. ohne Plasma) gar nicht stattfinden, da bei der Zersetzungstemperatur von CO (über 3300°C) der Kohlenstoff-Sättigungsdruck bereits hoch ist. Nur die starke Entkopplung der inneren Freiheitsgrade im Niederdruckplasma (vgl. Ref. [65, 66]) kann Bedingungen schaffen, unter denen CO zersetzt wird, aber der Sättigungsdruck von Kohlenstoff niedrig bleibt.

Ähnliche Entkoppelung der inneren Freiheitsgrade des Plasmas und des Festkörpers liegt dem chemischen Transport im Wasserstoffplasma zugrunde [63, 66]. Im thermischen Gleichgewicht wäre zwar in diesem System bei Temperaturen um 1000°C ein exothermer Transport ( $T_1 \rightarrow T_2$ ) im Prinzip denkbar, da wegen der Verschiebung des Gleichgewichts (8) nach links



die Löslichkeit des Kohlenstoffs in der Gasphase mit zunehmender Temperatur abnimmt [82]. Man wäre daher geneigt anzunehmen, dass der Transport in einer Wasserstoffentladung nach Gleichung (8) abläuft, wobei das Plasma die notwendige Rolle des Katalysators übernimmt. Diese Annahme wäre scheinbar auch dadurch gestützt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanbildung aus festem Kohlenstoff und atomarem Wasserstoff oberhalb von etwa 400°C abnimmt [80, 81].

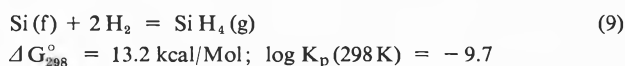
Es konnte jedoch eindeutig gezeigt werden, dass unter den Plasmabedingungen kein Methan, sondern nur einfache  $\text{CH}_x$  Radikale (höchstwahrscheinlich nur CH) in der Gasphase vorliegen [79]. Im thermischen Gleichgewicht treten derartige Spezies erst oberhalb von  $\sim 2500^\circ\text{C}$  auf, wobei die Kombination ihrer Partialdrucke und des Sättigungsdrucks von Kohlenstoff zu einer mit der Temperatur zunehmenden Kohlenstoff-Löslichkeit in der Gasphase führt [82]. Der «exotherme» Transport nach Gl.(5) ist daher nur in einem nichtisothermen Plasma möglich. Es sei auch vermerkt, dass die Reaktivität von Kohlenstoff mit dem Wasserstoffplasma in dem für den Transport signifikanten Temperaturbereich mit zunehmender Temperatur zunimmt [83], im Gegensatz zu den mit Atom- und Ionen-Strahlen erzielten Resultaten [80, 81].

#### 4.3 Kombinierte kinetische und thermodynamische Wirkung

##### 4.3.1 Das Silizium-Wasserstoff-System; Beispiel eines chemischen Gleichgewichts unter Plasmabedingungen

Das System wurde bereits in Abschnitt 3.2 kurz erwähnt. Der chemische Transport im Plasma läuft nach Gleichung (2) ab. Im thermodynamischen Gleich-

gewicht liegt das chemische Gleichgewicht der Reaktion (9) extrem links.



Die freie Bildungsenthalpie des im Plasma bei niedrigen Temperaturen gebildeten atomaren Wasserstoffs verschiebt das chemische Gleichgewicht der Reaktion (2) nach rechts; es können also gasförmige Silizium-Wasserstoffverbindungen gebildet werden. Hierbei liegt die thermodynamische Wirkung des Plasmas.

Die Rückreaktion (9) läuft thermisch erst oberhalb von  $\sim 550^\circ\text{C}$  genügend schnell ab [84, 92] und auch bei  $\sim 900^\circ\text{C}$  beträgt die Reaktionswahrscheinlichkeit für die Zersetzung von Silan auf einer Siliziumoberfläche weniger als 0,1 [85]. Dagegen kann bereits eine schwache Entladung die Zersetzung von Silan auch bei Raumtemperatur wirksam katalysieren. Diese katalytische Wirkung ermöglicht daher eine schnelle Einstellung der chemischen Gleichgewichte unter Plasmabedingungen. Darüberhinaus werden auch die Kinetik der Keimbildung und des Keimwachstums und dadurch auch die strukturellen Eigenschaften des Deposits beeinflusst (vgl. Abschnitt 3.2).

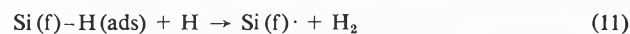
Die Einstellung des chemischen Gleichgewichts konnte kürzlich mit Hilfe von *in situ* Thermogravimetrie demonstriert werden [49, 62].

Die an unserem Institut entwickelte Technik ermöglicht es, Erosions- und Abscheidungsdaten als Funktion von Plasmamparametern in einem breiten Temperaturbereich und mit einer Empfindlichkeit bis zu einigen wenigen Tausendstel Monoschichten pro Sekunde in einer Entladung kontinuierlich zu messen [49].

Abbildung 6a zeigt die Temperaturabhängigkeit der Hinreaktion (2), d.h. der chemischen Verdampfung



Das Gegeneinanderwirken der thermisch aktivierten Reaktion (10) und der heterogenen (evtl. auch homogenen) Rekombination (11)



führen zum Auftreten des ausgeprägten Maximums in Abb. 6a [62]. Der chemische Transport soll demnach in die Richtung der abnehmenden Reaktionsrate ablaufen, d.h. entweder  $T_1 \rightarrow T_2$ , oder  $E_2 \rightarrow E_1$ , oder Kombination von beiden, wie es bei den ersten Versuchen der Fall war [86]. Die Kenntnis der kinetischen Daten erlaubte eine genaue Kontrolle der Transportreaktion und die gezielte Darstellung von polykristallinem Silizium bei bisher niedrigsten Temperaturen durchzuführen [72, 73].

Der chemische Transport und die Einstellung des chemischen Gleichgewichts ist in Abb. 6b gezeigt [62]. Zu diesem Zweck wurde in einen Teil des Entladungsrohrs polykristallines Silizium eingeführt und diese «Ausgangszone» bei der Temperatur in der Nähe der maxi-

\* Im thermischen Gleichgewicht ist die Energieverteilung der translatorischen, vibratorischen und elektronischen Freiheitsgrade in guter Näherung durch dieselbe Temperatur charakterisiert, die chemischen Flüsse müssen jedoch nicht ganz verschwinden.

malen Reaktionsrate konstant gehalten (ca. 45°C bei Entladungsstrom von 360 mA). In einer zweiten Zone, deren Temperatur unabhängig variiert werden konnte, befand sich eine an der Mikrowaage hängende Siliziumprobe. Die Gewichtsänderungen dieser Probe bei verschiedenen Temperaturen sind in Abb. 6b gezeigt:

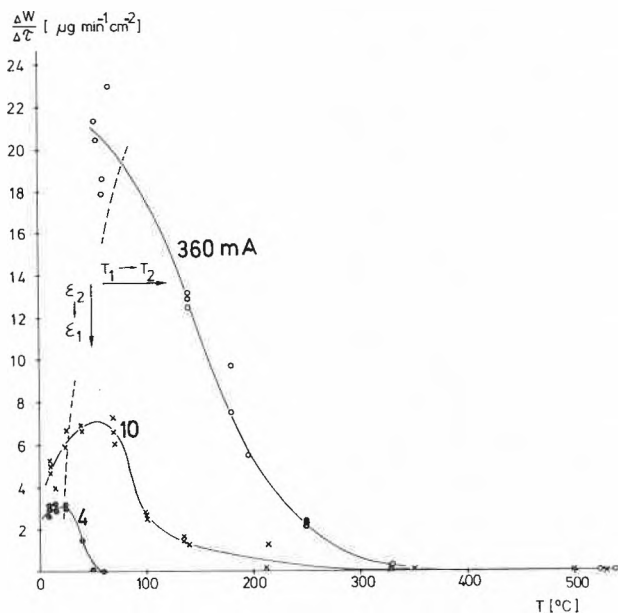
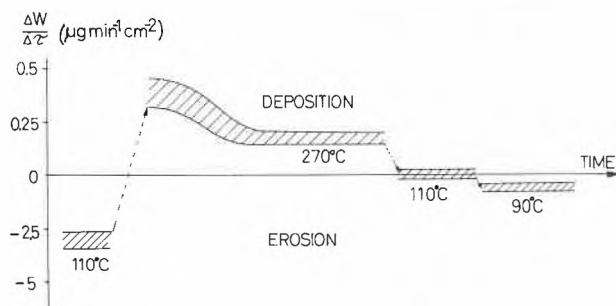


Abb. 6: a) Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion (10). Druck 0.17 Torr, Rohrdurchmesser 5 cm



b) Abhängigkeit der Erosion ( $\Delta W/\Delta \tau < 0$ ) und Abscheidungsrate ( $\Delta W/\Delta \tau > 0$ ) von der Probestemperatur und von der Zeit (vgl. Text). Entladungsstrom 360 mA, sonstige Bedingungen wie in Abb. a

Bei einer Temperatur der Probe von 110°C wurde diese erodiert, die Erosionsrate von  $\sim 3 \mu\text{g}/\text{min cm}^2$  war jedoch wesentlich niedriger als in reinem Wasserstoffplasma (Abb. 6a, 360 mA, Erosionsrate  $\sim 18 \mu\text{g}/\text{min cm}^2$ ). Diese Abnahme ist auf die partielle Sättigung der Gasphase durch die in der Ausgangszone gebildeten Reaktionsprodukte zurückzuführen. Erhöhte man die Probestemperatur auf 270°C, so fand Abscheidung statt (Abb. 6b), obwohl in reinem Wasserstoffplasma eine Erosionsrate von  $2 \mu\text{g}/\text{min cm}^2$  gemessen wurde

(Abb. 6a). Da die Probenzone von aussen geheizt wurde, hat sich auch an den Wänden des Entladungsröhrs Silizium abgeschieden, was die zeitliche Änderung der Abscheidungsrate an der Probe erklärt. Die Bedeckung der beinahe ganzen Rohrwandoberfläche mit Silizium führte zur Erhöhung der Konzentration von Reaktionsprodukten in der Gasphase. Unter diesen Bedingungen fand bei 270°C Abscheidung statt, bei 90°C eine schwache Erosion und bei 110°C konnten keine Gewichtsänderungen der Probe festgestellt werden. Dies ist der Zustand des chemischen Gleichgewichts in einem nichtisothermen Plasma, und die Experimente zeigen deutlich, dass die Einstellung solcher Gleichgewichte auch bei niedrigen Temperaturen reversibel erfolgt.

Das mit dieser Methode dargestellte Silizium zeigt sehr interessante und zum Teil überraschende Eigenschaften, auf die jedoch hier nicht eingegangen werden kann [72, 73, 87].

### 4.3.2 Darstellung von amorphem und polykristallinem «schwarzem» Phosphor

Bei Normalbedingungen ist die orthorombische Modifikation des «schwarzen» Phosphors thermodynamisch stabil. Starke kinetische Hemmungen führen jedoch zur Bildung von mehreren metastabilen Phasen (weiss, gelb, rot, violett) und nur durch Tempern bei hohem Druck von über 12000 Atm. kann die «schwarze» Modifikation dargestellt werden [88, 89, 91]. Mit Hilfe des chemischen Transports im Wasserstoffplasma konnten die amorphe (Abscheidungstemperatur 8 bis 150°C) und die polykristalline (Abscheidungstemperatur  $\sim 200^\circ\text{C}$ ) Modifikation des schwarzen Phosphors bei etwa 1 Torr und Abscheidungsrate bis zu 1 mm/h dargestellt werden [20, 39, 43, 44].

Bemerkenswert ist die hohe chemische Stabilität der amorphen Modifikation. Auch wenn dieser Phosphor mehrere Stunden bei 20–170°C der Laborluft ausgesetzt war oder mehrere Wochen in einem mit Silikagel beschickten Exsikkator gelagert wurde, konnte mit Photoelektronenspektrometrie (ESCA) keine Oxidbildung festgestellt werden [42]. Im Hinblick auf die Empfindlichkeit dieser Technik war die eventuelle Kontamination durch Oxid unterhalb von 0.1 Monoschicht!

Diese hohe Stabilität ermöglichte es, eine Reihe von weiteren Untersuchungen durchzuführen, wie z. B. der elektrischen, optischen [41] und der strukturellen [40] Eigenschaften, sowie das Verhalten bei hohen Drucken.

## 5. Einige Beispiele industrieller Anwendungen von Niederdruckentladungen

### 5.1 Plasmaätzen

Bei der Herstellung von integrierten Mikroschaltungen müssen unter anderem exakt definierte zweidimensionale Strukturen (Netzwerke) in verschiedenen Materialien genau kontrolliert geätzt werden [28, 50]. Zu

diesem Zweck werden zunächst mit einem photosensitiven Schutzlack diejenigen Stellen bedeckt, die nicht geätzt werden sollen. Das konventionelle Ätzen erfolgt in einem geeigneten flüssigen Medium (z. B. Flußsäure), ist umständlich, teuer und ungeeignet für Automatisierung.

Beim Plasmaätzen bedient man sich verschiedener Gase und Gasgemische, wobei Kohlenstoff-Halogen- (evtl. auch Wasserstoff) Verbindungen (Freon-Gase) im Vordergrund stehen. Diese an sich chemisch recht inerten Gase werden erst im Plasma durch partielle Dissoziation (z. B.  $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F} + \text{e}$ ) in stark reaktive Radikale umgewandelt. Durch geeignete Wahl der Gasgemische kann eine hohe Selektivität erzielt werden (z. B. Ätzen von  $\text{SiO}_2$  und Si). Das Verfahren ist – im Vergleich zum konventionellen – viel einfacher, geeignet für Automatisierung und auch die benötigten Gase sind viel billiger als die hochreinen Säuren.

Ein besonderer Vorteil des Plasmaätzens besteht darin, dass es je nach der Wahl der Gasgemische und der apparativen Anordnung entweder isotrop oder anisotrop ablaufen kann, was für die Herstellung von subminiaturisierten integrierten Schaltungen von prinzipieller Bedeutung ist. Ein Beispiel der durch Plasmaätzen erzielbaren Anisotropie zeigt Abb. 7. Derartige Doppelgitter sind für optische Speicherung von Information bestimmt [56]. Der Anwendungsbereich von Plasmaätzen ist also nicht nur auf die Mikroelektronik beschränkt.

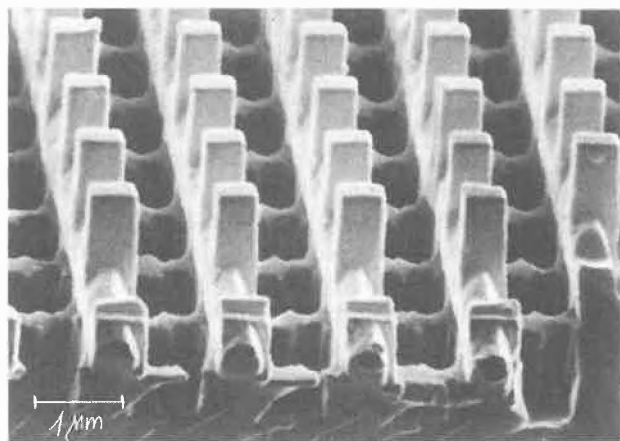


Abb. 7: Gekreuztes Doppelgitter im  $\text{SiO}_2$ -Glas hergestellt durch reaktives Sputter-Ätzen in einem  $\text{CHF}_3$  Plasma [56]. Periodizität des Gitters  $1.4 \mu\text{m}$

## 5.2 Plasmachemische Abscheidung von dünnen Schichten

### 5.2.1 Kohlenwasserstoff- und Fluorkohlenstoffpolymere

können aus verschiedenen gasförmigen Monomeren als dünne Schichten im Plasma dargestellt werden [51, 93]. Der Reaktionsmechanismus ist noch nicht restlos geklärt, doch glaubt man, dass es nach einer Kettenreaktion abläuft. Die Reaktionskette wird durch eine elektroneninduzierte Dissoziation (und evtl. Ionisation)

des Monomermoleküls gestartet [95]. Da das abgechiedene Polymer dem Plasma ausgesetzt ist, werden durch Ionenbeschuss und durch Absorption von UV-Licht in den oberflächennahen Schichten Bindungen gebrochen und reorganisiert, was eine dreidimensionale Vernetzung zur Folge hat.

Der Anwendungsbereich der im Plasma dargestellten Polymere erstreckt sich heute von Schutzschichten für verschiedenste Zwecke, über Elektronik (Dielektrika), semipermeable Membranen zu optischen Lichtleitern für integrierte elektrooptische Elemente, und in der Zukunft sind weitere Anwendungen zu erwarten.

### 5.2.2 Dielektrika für Mikroelektronik

Bei der Herstellung von integrierten Schaltungen werden derartige Schichten für zweierlei Zwecke verwendet:

a) Als ein hochwertiger Isolator zwischen dem Halbleiter (typisch Silizium) und dem metallischen «gate» eines Feldeffekttransistors. Hohe elektrische Durchschlagfestigkeit und niedrige Dichte der Defekt-Zustände sowie die Kompatibilität des Darstellungsverfahrens mit der gesamten Technologie der Herstellung von integrierten Schaltungen stehen dabei im Vordergrund.

Zur Zeit wird die Oxidschicht in einem ersten Schritt durch thermische Oxidation bei  $\sim 1000^\circ\text{C}$  dargestellt, doch bringt die hohe Temperatur verschiedene Probleme mit sich. Deswegen wird an der Entwicklung eines plasmachemischen Verfahrens intensiv gearbeitet. Die hohe Qualität der im Plasma dargestellten Schichten wurde bereits erwähnt (vgl. Abschnitt 3.2). Die Durchschlagfestigkeit liegt typisch zwischen  $10^6$  und  $10^7 \text{ V/cm}$  und auch eine recht niedrige Dichte der Defektzustände von  $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  konnte bereits erreicht werden [20].

b) Für die End-Passivierung der fertigen Schaltungen wird heute vor allem Siliziumnitrid verwendet. Dargestellt aus Silan und Ammoniak im Plasma bei  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  enthält das Material einen gewissen Anteil von chemisch gebundenem Wasserstoff, was seine Eigenschaften beeinträchtigen kann. Obwohl dieses Verfahren recht zufriedenstellend funktioniert, wird nach Alternativen gesucht [96].

### 5.2.3 Halbleiter

Ein typisches Beispiel stellt das bereits erwähnte amorphe Silizium dar. Auf dem Markt gibt es bereits japanische Erzeugnisse (Armbanduhren und Taschenrechner) mit Solarzellen aus a-Si zum Aufladen der eingebauten Akkumulatoren. Obwohl der Wirkungsgrad solcher Solarzellen heute zwischen nur 4 und 6% liegt und in der Zukunft kaum über 10% gesteigert werden kann, kommt diesem Verfahren künftig eine wichtige wirtschaftliche Bedeutung zu. Der Hauptvorteil besteht im wesentlich niedrigeren Preis im Vergleich zu den sehr teuren konventionellen Solarzellen aus einkristallinem Silizium, deren Wirkungsgrad in der Praxis ohnehin 14–16% nicht übersteigt.

Der niedrige Preis des im Plasma dargestellten amorphen Siliziums öffnet auch weitere Möglichkeiten wie z. B. Digitalanzeigen, Bildschirmröhren, billige Dioden für verschiedenste Anwendungen, und andere. Auch beim Xerox-Kopierverfahren konnte kürzlich mit Erfolg das umweltschutztechnisch keinesfalls problemlose Selen durch amorphes Silizium ersetzt werden.

#### 5.2.4 Optische Lichtleiter

Die Anwendung von optischen Lichtleitern in Form dünner Glasfasern für Kommunikationszwecke wurde erst Ende 1966 ernsthaft erwogen. Heute sind sie kommerziell erhältlich, und in den nächsten Jahren werden sie zunehmend in der Nachrichtentechnik eingesetzt. Ihre Vorteile liegen in der hohen Informations-Übertragungskapazität ( $\sim 20$  mal höher als Koaxialkabel) und Unempfindlichkeit gegen elektrische Störungen. Das letzte ist auch für ihre Anwendungen z. B. im Flugzeugbau und bei Hochspannungsschaltern von Bedeutung.

Bei der Fabrikation muss zunächst ein Glasstab («Preform») mit einem genau vorgegebenen radialen Profil des Brechungsindex hergestellt werden. Dies geschieht durch Abscheidung von mehreren Schichten mit verschiedener Dotierung. Im Vergleich zum konventionellen Verfahren erlaubt die bei wesentlich niedrigerer Temperatur ablaufende plasmachemische Abscheidung eine hervorragende Kontrolle des Brechungsindex-Profiles und, demzufolge, die Herstellung von Fasern mit sehr niedriger Dispersion. Für weitere Einzelheiten sei auf den Übersichtsartikel von Küppers und Lydtin verwiesen [97].

#### 5.3 Darstellung von Schutzschichten

Der Darstellung von korrosions- und abriebfesten Schutzschichten kommt eine grosse wirtschaftliche Bedeutung zu. Die plasmachemische Nitridierung wird seit Jahren kommerziell angewendet (vgl. Abschnitt 5.4). Die meisten Schutzschichten werden dennoch mittels des konventionellen «CVD-Verfahrens» durch chemische Abscheidung aus der Gasphase dargestellt [30, 32]. Die dafür nötigen hohen Temperaturen stellen eine wesentliche Einschränkung der Anwendbarkeit dieser Technik im Hinblick auf die Auswahl der Materialien, Grösse der zu beschichtenden Oberflächen und nicht zuletzt auch auf die Kosten dar. Ähnlich wie in den vorherigen Beispielen ermöglicht die Anwendung von Niederdruckplasmen, die Abscheidungstemperatur stark herabzusetzen. Die Möglichkeiten, mit dieser Technik auch grosse Oberflächen zu beschichten, werden z. B. im Hinblick auf eine *in situ* Beschichtung von Tokamak-Apparaturen für die kontrollierte Kernfusion untersucht [98].

#### 5.4 Nitridierung von Metallen

Plasmachemische Nitridierung von Stahl ist eine bereits seit Jahren etablierte Technik für Oberflächenhärtung. Auch viele andere Nitride zeichnen sich je-

doch durch recht hohe Härte aus, und manche, wie z. B. TiN besitzen zusätzlich noch schöne Farben, die ihren Anwendungen als Schutzschichten breite Möglichkeiten öffnen. Metallnitride besitzen auch weitere interessante Eigenschaften, wie z. B. Hochtemperaturbeständigkeit ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) und eine hohe Sprungtemperatur für Supraleitfähigkeit (Nb N) und andere.

Das allgemeine Problem bei der Nitridierung von den meisten Metallen liegt bei der Reaktionsträgheit von Stickstoff. Auch die Anwendung von Ammoniak bringt wegen der oft gleichzeitig stattfindenden Diffusion von Wasserstoff ins Metall neue Probleme mit sich.

Von einigen Ausnahmen abgesehen, ist die Nitridierungsgeschwindigkeit mit molekularem Stickstoff durch die dissoziative Chemisorption von Stickstoff an der Oberfläche bestimmt. Da die Zahl der dafür notwendigen benachbarten «aktiven Stellen» mit zunehmendem Bedeckungsgrad stark abnimmt, nimmt die Haftwahrscheinlichkeit von  $\text{N}_2$  stark ab. Hinzu kommen noch weitere kinetische Hindernisse, wie hohe Aktivierungsenergie für die Dissoziation auf einer teilweise bedeckten Oberfläche, Verunreinigungen, u. a.

Alle diese Probleme fallen dahin, wenn eine Niederdruckentladung im Stickstoff zur Hilfe genommen wird. Der Effekt kann – je nach gegebener Versuchsanordnung – zweierlei Art sein:

- a) Die freien Stickstoffatome werden ohne kinetische Hemmungen auf allen zur Verfügung stehenden Oberflächenplätzen stark exotherm chemisorbiert; benachbarte Paare von «aktiven» Stellen werden nicht benötigt. Es können sogar zusätzliche, in Bezug auf  $\text{N}_2$  endotherme Plätze besetzt und dadurch das Verhältnis Stickstoff zu Metall erhöht werden.
- b) Wird die Oberfläche dabei mit Elektronen oder Ionen bombardiert, so wird auch die dissoziative Chemisorption von molekularem Stickstoff begünstigt und zusätzlich noch die Oberfläche gereinigt. Die Nitridierungsgeschwindigkeit in Niederdruckplasmen mit einem genügend hohen Dissoziationsgrad von Stickstoff wird nur durch die Diffusion im Bulk kontrolliert.

#### 6. Schlussfolgerungen

Die rasche Entwicklung der Plasmachemie im letzten Jahrzehnt konzentrierte sich vor allem auf die industriellen Anwendungen, wobei das Plasmaätzen und Abscheidung von dünnen Filmen bei der Herstellung von integrierten Mikroschaltungen im Vordergrund standen. Diese Periode war stark durch empirisches Vorgehen geprägt, und erst während der letzten Jahre konnten gewisse Fortschritte im Verständnis der dabei ablaufenden plasmachemischen Prozesse erzielt werden. Die heutige Aktivität auf diesem Gebiet lässt viele neue Anwendungen und wesentliche Vertiefung der Grundlagenforschung in den kommenden Jahren erwarten.

Die Schwerpunkte der künftigen Forschung und Entwicklung können, unter Vorbehalt einer gewissen Vor-

sicht, die bei derartigen Prognosen geboten ist, wie folgt zusammengefasst werden [96]:

- Weiterentwicklung der im Abschnitt 5 diskutierten Prozesse zwecks Optimalisierung und Erweiterung der Materialbasis (Beispiele: Plasmaätzen auf Submikronskala und Ätzen von weiteren technisch wichtigen Materialien wie GaAs, GaP, u. a.; Erweiterung der Materialbasis bei der Gasphaseabscheidung).
- Entwicklung von plasmachemischen Verfahren für die Herstellung von Schutzschichten auf grossen Oberflächen (Beispiele: *in situ* Beschichtung von Apparaturen für kontrollierte Kernfusion und kontinuierliche Beschichtung von Folien aus verschiedenen Materialien).
- Plasmabehandlung von Oberflächen zwecks gezielter Änderung ihrer Eigenschaften (Beispiele: organische Polymere, Katalysatoren u. a.).

Die industriell orientierten Entwicklungen werden auch weiterhin vorwiegend empirischer Natur bleiben, was jedoch die Notwendigkeit der Grundlagenforschung auf diesem Gebiet nur noch stärker hervorhebt. Es besteht kaum Zweifel darüber, dass die heute in der Industrie benutzten plasmachemischen Verfahren mit einem besseren Verständnis der bei ihnen ablaufenden Prozesse weiter verbessert und optimiert werden können. Deswegen ist auch der überwiegende Teil der Grundlagenforschung auf derartige Probleme orientiert, und auch in der Zukunft werden die heterogenen Systeme im Vordergrund des Interesses bleiben. Die Plasmachemie ist interdisziplinär, und in diesem Sinne muss sie auch weiterentwickelt werden. Zu den wichtigsten Problemen, die künftig untersucht werden sollen, gehören die plasmachemischen Prozesse auf Festkörperoberflächen, die dem Plasma ausgesetzt sind. Die auf dem Gebiet der Oberflächenphysik und Oberflächenchemie gewonnenen Erkenntnisse über verschiedene Elementarprozesse haben dazu eine gute Ausgangsbasis geschaffen, doch trifft man bei der Oberflächenchemie unter Plasmabedingungen Probleme von neuer Dimension an. Die chemischen Prozesse laufen nämlich unter gleichzeitigem Beschuss der Oberfläche mit Elektronen, Ionen, vibratorisch und elektronisch angeregten Spezies und ultravioletter Strahlung, deren synergetische Wirkung nicht bloss einer Superposition der einzelnen Elementarprozesse entspricht.

Die präparative Chemie in Niederdruckplasmen lieferte bereits wichtige Impulse auch für andere wissenschaftliche Gebiete. So hat zum Beispiel die Darstellung von substitutionell dotierbarem Silizium nicht nur neue Möglichkeiten für seine Anwendung geöffnet, sondern auch zum Verständnis der Physik amorpher Halbleiter wesentlich beigetragen.

Mit den in diesem Artikel besprochenen Materialien sind die Möglichkeiten der präparativen Festkörperchemie in Niederdruckplasmen bei weitem nicht erschöpft. Ein weiterer Fortschritt kann jedoch nur

durch eine enge Zusammenarbeit zwischen Forschern aus verschiedenen Gebieten erzielt werden.

#### Literaturverzeichnis

- 1 G. Glocker and S. C. Lind: The Electrochemistry of Gases and other Dielectrics (Wiley, New York 1939)
- 2 A. M. Bass and H. P. Broida: Formation and Trapping of Free Radicals (Academic Press, New York 1960)
- 3 R. F. Baddour and R. S. Timmins: The Applications of Plasmas to Chemical Processing (M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts 1967)
- 4 F. K. McTaggart: Plasma Chemistry in Electrical Discharges (Elsevier, Amsterdam 1967)
- 5 A. N. Wright and C. A. Winkler: Active Nitrogen (Academic Press, New York 1968)
- 6 Chemical Reactions in Electrical Discharges, Ed. B. Blaustein (Adv. Chem. Ser. 80, Amer. Chem. Sec., Washington D. C. 1969)
- 7 Reactions under Plasma Conditions, Vol. 1 & 2, Ed. M. Venugopalan (Wiley, New York 1971)
- 8 Techniques and Applications of Plasma Chemistry, Eds: J. R. Hollahan and A. T. Bell (Wiley, New York 1974)
- 9 H. Drost: Plasmachemie (Akademie-Verlag, Berlin 1978)
- 10 Plasma Chemistry, Vol. 1-3, Eds. S. Vepřek and M. Venugopalan (Springer-Verlag, Berlin 1980) (Vol. 3 im Druck)
- 11 F. Vursel and L. Polak, in: Ref. [7], Vol. 2, S. 310
- 12 L. Polak, in: Ref. [7], Vol. 2, S. 141
- 13 H. W. Drawin, in: Ref. [7], Vol. 1, S. 239
- 14 E. Pfender: Pure Appl. Chem. 48 (1976) 199 and 52 (1980) 1773
- 15 M. Capitelli and E. Molinari, in: Ref. [10], Vol. 2, S. 59
- 16 B. Eliasson and U. Kogelschatz, in: Ref. [17], S. 729
- 17 Proc. of 4th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Eds. S. Vepřek and J. Hertz (University of Zurich, Zürich 1979)
- 18 J. Salge and P. Braumann, in: Ref. [17], S. 735
- 19 U. Kogelschatz: Private Mitteilung (1980)
- 20 S. Vepřek: Pure Appl. Chem. 48 (1976) 163
- 21 Present Status and Future Trends in Plasma Chemistry: Report of Nat. Sci. Foundation on a NSF-Work-shop, University of Minnesota, Minneapolis, August 1980 (wird veröffentlicht)
- 22 Organische Chemie: H. Suhr: Pure Appl. Chem. 39 (1974) 395; Angew. Chem. 84 (1972) 876; in: Ref. [8], S. 57
- 23 Metallorganische Chemie: R. Lagow und Mitarbeiter: J. Amer. Chem. Soc. 101 (1979) 3229, 5833; *ibid.* 97 (1975) 518; Inorg. Chem. 16 (1977) 1823; Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem. Vol. 28 (Academic Press 1980), p. 177
- 24 J. P. Shkarofsky, T. W. Johnston and M. P. Bachynski: The Particle Kinetics of Plasmas (Addison-Wesley, Reading-Massachusetts 1966)
- 25 A. v. Engel: Ionized Gases. 2nd Ed. (Clarendon, Oxford 1965)
- 26 S. Vepřek, in: Current Topics in Materials Science, Vol. 4, Ed. E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam 1980) S. 151
- 27 S. Vepřek, C. J. Brendel and H. Schäfer: J. Crystal Growth 9 (1971) 266
- 28 R. W. Kirk, in: Ref. [8], S. 347
- 29 Thin Film Processes, Eds. J. L. Vossen and W. Kern (Academic Press, New York 1978)
- 30 K. K. Yee: Int. Metals Rev. (1978) 19
- 31 C. Braganza, S. Vepřek and P. Groner: J. Nucl. Materials 85 and 86 (1979) 1133
- 32 D. M. Mattox: Thin Solid Films 63 (1979) 213
- 33 M. Hudis, in: Ref. [8], S. 113
- 34 C. Braganza, S. Vepřek, E. Wirz, H. Stüssi and M. Textor, in: Ref. [17], S. 100
- 35 M. Konuma, Y. Kanzaki and O. Matsumoto, in: Ref. [17], S. 174
- 36 E. Wirz, H. R. Oswald and S. Vepřek, in: Ref. [17], S. 492

- 37 C. H. Seager, D. S. Ginley and J. D. Zook: Appl. Phys. Letters 36 (1980) 831
- 38 S. Vepřek, Z. Iqbal, J. Brunner and M. Schärli: Phil. Mag. (1980) im Druck
- 39 S. Vepřek and H. R. Oswald: Z. anorg. allg. Chem. 412 (1975) 190
- 40 H. U. Beyeler and S. Vepřek: Phil. Mag. 41 (1980) 327
- 41 W. E. Spear, P. G. Le Comber, S. Vepřek and R. Wild: Phil. Mag. 38 (1978) 349
- 42 J. Brunner, M. Thüler, S. Vepřek and R. Wild: J. Phys. Chem. Solids 40 (1979) 967
- 43 R. Wild: Dissertation (Univ. Zürich 1979)
- 44 P. Extnance and S. R. Elliott: Phil. Mag. (im Druck)
- 45 In Ref. [8] (Appendix), S. 397
- 46 S. C. Brown: Introduction to Electrical Discharges in Gases (Wiley, New York 1966)
- 47 G. Francis: Ionization Phenomena in Gases (Butterworth, London 1960)
- 48 Electrical Breakdown of Gases, Ed. J. M. Meek and J. D. Craggs (Wiley, Chichester 1978)
- 49 S. Vepřek and A. P. Webb, in: Ref. [17], S. 79
- 50 C. M. Melliar-Smith and C. J. Mogab, in: Ref. [29], S. 497
- 51 E. Kay, J. Coburn, A. Dilks, in: Ref. [10], Vol. 3
- 52 P. D. Townsend, J. C. Kelley and N. E. W. Hartley: Ion Implantation, Sputtering and their Applications (Academic Press, London 1976)
- 53 W. L. Granovski: Der elektrische Strom im Gas (Akademie-Verlag, Berlin 1955)
- 54 R. H. Huddelstone and S. L. Leonard, eds.: Plasma Diagnostics Techniques (Academic Press, New York 1965)
- 55 J. W. Coburn and E. Kay: J. Appl. Phys. 43 (1972) 4965
- 56 K. Knop, H. W. Lehmann and R. Widmer: J. Appl. Phys. 50 (1979) 3841
- 57 A. Güntersschulze: Z. Physik 36 (1926) 563; Vacuum 3 (1953) 360
- 58 J. Roth, J. Bohdansky, W. Poschenrieder and M. K. Sinha: J. Nucl. Materials 63 (1976) 222
- 59 R. Yamada, K. Nakamura, K. Sone and M. Saidoh: J. Nucl. Materials (1980) (im Druck)
- 60 C. I. H. Ashby and R. R. Rye: Internal Report, Sandia Labs. (wird veröffentlicht)
- 61 H. Winters, in: Ref. [10], Vol. 3
- 62 A. P. Webb and S. Vepřek: Chem. Phys. Letters 62 (1979) 173
- 63 S. Vepřek: J. Crystal Growth 17 (1972) 101
- 64 S. Vepřek: Z. f. phys. Chem., N.F. 86 (1973) 95
- 65 S. Vepřek: J. Chem. Phys. 57 (1972) 952
- 66 S. Vepřek, in: Topics in Current Chemistry, Vol. 56 (Springer-Verlag, Heidelberg 1975)
- 67 P. Glansdorff and I. Prigogine: Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations (Wiley, London 1971)
- 68 S. Vepřek and W. Peier: Chem. Phys. 2 (1973) 478
- 69 W. E. Spear and P. G. Le Comber: Solid State Commun. 17 (1975) 1193; Phil. Mag. 33 (1976) 935
- 70 N. Mott and E. A. Davis: Electronic Processes in Non-Crystalline Solids, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford 1979)
- 71 Amorphous Semiconductors, ed. M. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin 1979)
- 72 Z. Iqbal, A. P. Webb and S. Vepřek: Appl. Phys. Letters 36 (1980) 163
- 73 S. Vepřek, Z. Iqbal, H. R. Oswald and A. P. Webb: J. Phys. C: Solid State Phys. (1980) (in press)
- 74 L. Holland and S. M. Ojha: Thin Solid Films 48 (1978) L 21
- 75 a R. J. Gambino and J. A. Thompson: IBM Res. Rep. (erscheint in Solid State Commun.)
- 75 b D. A. Anderson: Phil. Mag. 35 (1978) 295
- 76 H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen (Verlag Chemie, Weinheim 1962; Wiley, New York 1964)
- 77 M. R. Haque, H. R. Oswald and S. Vepřek: Proc. XIIth Int. Conf. Phenomena in Ionized Gases (Eindhoven, 1975)
- 78 M. R. Haque, H. R. Oswald and S. Vepřek (unveröffentlicht – Manuskript in Vorbereitung)
- 79 S. Vepřek, D. L. Cocke and K. A. Gingerich: Chem. Phys. 7 (1975) 294
- 80 M. Balooch and D. R. Olander: J. Chem. Phys. 63 (1975) 4772
- 81 B. Scherzer, R. Behrisch and J. Roth: Proc. Int. Symp. on Plasma Wall Interaction (KFA-Jülich, BRD 1976; unveröffentlicht: Pergamon Press, Oxford 1977), S. 353
- 82 B. Lersmacher, H. Lydtin, W. F. Knippenberg and A. W. Moore: Carbon 5 (1967) 205
- 83 A. P. Webb, R. Brewer, S. Vepřek and H. Stüssi: J. Nucl. Materials (1980) (im Druck)
- 84 T. F. Deutsch: J. Chem. Phys. 70 (1979) 1187
- 85 D. Olander – private Mitteilung
- 86 S. Vepřek and V. Mareček: Solid State Electronics 11 (1968) 683
- 87 Z. Iqbal, S. Vepřek, A. P. Webb and P. Capezzuto: Solid State Communications (1980) im Druck
- 88 Gmelins Handb. anorg. Chemie, 8. Aufl. Band Phosphor (1964)
- 89 H. Krebs: Grundzüge der anorganischen Kristallchemie (F. Enke Verlag, Stuttgart 1968)
- 90 S. Vepřek: Habilitationsschrift, Universität Zürich 1977
- 91 H. G. von Schnering, in: Homoatomic Rings Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, ed. A. L. Rheingold (Elsevier, Amsterdam 1977)
- 92 P. Neudorff, A. Jodhan and O. P. Strausz: J. Phys. Chem. 84 (1980) 338
- 93 M. Millard, in: Ref. [8], S. 177
- 94 Plasma Chemistry of Polymers, ed. M. Shen (March Dekker, New York 1976)
- 95 A. T. Bell, in: Ref. [10], Vol. 3
- 96 S. Vepřek and J. Knights, in: Ref. [21]
- 97 D. Küppers and H. Lydtin, in: Ref. [10], Vol. 1
- 98 D. M. Gruen, S. Vepřek nach R. B. Wright, in: Ref. [10], Vol. 1

## Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

### On the Physical Meaning of Parameters $E_0$ and $\beta$ in *Dubinin's Theory* \*

Fritz Stoeckli and Daniel Morel

Chemistry Department of the University, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

#### Abstract

A comparative study of limiting adsorption energies in microporous carbons and on graphitized carbon blacks shows that their difference is proportional to the quantity  $\beta E_0$  which appears in *Dubinin's theory*. It follows that the characteristic energy  $E_0$  must be related to an average pore size, as found empirically. The affinity coefficient  $\beta$ , on the other hand, can be regarded as a shifting factor, directly related to the ratio of gas-solid adsorption potentials.

Physical adsorption of vapours and gases by microporous solids such as active carbons and zeolites is described by *Dubinin's theory* [1]. Its fundamental equation is the relation proposed by *Dubinin* and *Astakhov* [1, 2]

$$W = W_0 \exp \{ - (A/\beta E_0)^n \} \quad (1)$$

where  $A = RT \ln(p_s/p)$ ;  $W_0$  represents the total volume of the micropores and  $W$  is the volume filled at relative pressure  $p/p_s$  and at temperature  $T$ ; the so-called similarity or affinity coefficient  $\beta$  is a shifting factor which depends on the adsorbate, the reference vapour being benzene by convention. With a very good approximation,  $\beta$  can be calculated from the ratio of the parachores [1] of the adsorbates. The quantity  $E_0$ , on the other hand, depends only on the adsorbent and it reflects the influence of the micropore system. For active carbons, it is found that exponent  $n$  varies from 1 to  $n = 3$ , depending on the degree of homogeneity of the micropores [3]. The value  $n = 3$  seems to apply exclusively to homogeneous systems of fine micropores [1, 3, 4].

The case  $n = 2$  corresponds to the equation of *Dubinin* and *Radushkevich* [1]

$$W = W_0 \exp \{ - B(T/\beta)^2 \log^2(p_s/p) \} \quad (2)$$

which has been used extensively in the case of active carbons.

Structural constant  $B$  and the quantity  $E_0$  are related through

$$E_0 [\text{kJ/mole}] = 0.01915/\sqrt{B}$$

It has been recognized at an early stage that  $B$ , and

therefore  $E_0$ , are related to an average pore dimension since  $B$  increases with the degree of activation [5].

As shown by *Stoeckli* [6], and independently by *Dubinin* [7], these quantities can be related empirically to the average gyration radius  $R_i$  of the micropores. This is expressed conveniently by

$$R_i = (14.8 \pm 0.6) / E_0 [\text{nm kJ/mole}] \quad (3)$$

From eqn (3) it is possible to derive model-based relations between pore widths and the characteristic energy  $E_0$  [8].

It has also been found experimentally that the following alternative empirical relation holds for a number of active carbons,

$$x = 13.0 [\text{nm kJ/mole}] / E_0 \quad (4)$$

$x$  being a characteristic dimension of the micropore [3, 8].

Another useful information, as to the physical meaning of the quantity  $\beta E_0$  in eqn (1), is illustrated by fig. 1.

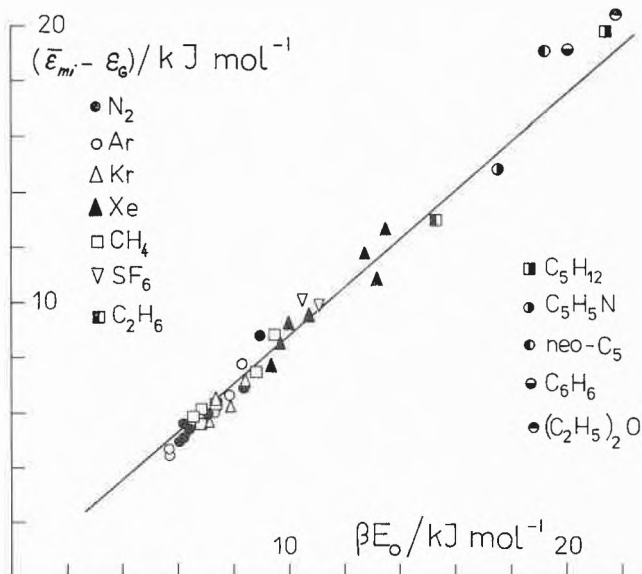


Fig. 1: Relation between the increase in adsorption energy in micropores with respect to graphitized carbon black, and the characteristic energy  $\beta E_0$  of the *Dubinin-Astakhov* equation (1)

\* Received October 10, 1980.

Table 1: Values of affinity coefficients  $\beta$  [1, 11, 21] and of the adsorption potential minima  $\varepsilon_G$  [13–15] used in the present study.

molecule	N <sub>2</sub>	Ar	Kr	Xe	CH <sub>4</sub>	SF <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	pyridine	neopentane	ether
$\beta$	0.34	0.31	0.37	0.50	0.35	0.56	0.57	1.08	1.00	0.92	0.96	1.09
$\varepsilon_G$ (kJ/mole)	9.02	8.98	11.65	15.93	12.36	20.3	19.3	42.9	43.0	42.6	29.2	36.0

It shows the existence of the linear relationship

$$(\bar{\varepsilon}_{mi} - \varepsilon_G) = (0.85 \pm 0.07)\beta E_0 \quad (5)$$

where  $\bar{\varepsilon}_{mi}$  and  $\varepsilon_G$  are the values of the adsorption potentials [9] of a given molecule in the micropore system [10, 11, 12] and on the surface of a well graphitized carbon black [13, 14, 15]. In the case of a distribution  $\chi(\varepsilon_{mi})$  of the adsorption potentials in the micropores, the quantity  $\bar{\varepsilon}_{mi}$  represents a weighted average of  $\varepsilon_{mi}$  [9].

The values of  $\bar{\varepsilon}_{mi}$  and  $\varepsilon_G$  are conveniently obtained from gas-solid chromatography at high relative temperatures [15, 16], where adsorption is mobile. The values of  $\varepsilon_G$  found in the literature [13–15] are usually very close, but a choice has to be made in order to obtain a coherent comparison. The values selected for the present study are given in table 1. Our results for  $\bar{\varepsilon}_{mi}$  correspond to 12 simple gases including benzene [10–12], adsorbed on a total of 8 different and well characterized active carbons [3, 11].

It appears that  $\beta E_0$  represents an average excess of adsorption energy in the micropores, with respect to the open graphitic surface. The latter, as shown by theoretical models [17, 18], is the limit for large micropores (widths of 3–4 times the molecular diameter of the adsorbate). The models have also been applied to the ratio  $\bar{\varepsilon}_{mi}/\varepsilon_G$ , to establish that the average pore width or radius of typical active carbons is 0.6–0.8 nm [10, 17, 18]. Eqn (5) implies that  $\beta E_0$  must be some inverse function of the average pore width or radii, in agreement with eqns (3) and (4). Further, as shown by Kiselev,  $\varepsilon_G$  [19] and  $\varepsilon_{mi}$  [20] are both proportional to the electronic polarizabilities  $\alpha$  of the adsorbates. This quantity has also been used for the calculation of  $\beta$  [1, 21]. Eqn(5) suggests that  $\beta$  should be related directly to potentials  $\varepsilon_{mi}$  and  $\varepsilon_G$ , an assumption which is confirmed by the comparison of simultaneously available values of  $\beta$  [1, 11, 12] and of  $\varepsilon_G$  [13–15]. It is found that there exists a good overall proportionality between the two quantities, and  $\beta$  can therefore be identified, formally at least, with a ratio of adsorption potentials. A similar relationship had already been suggested by Kadlec [22].

It is hoped, that the information obtained in this study will provide the basis for a rational description of eqn (1), the fundamental relation of TVFM.

### References

- 1 M. M. Dubinin: Progress in Membrane and Surface Science, Vol. 9, Academic Presse, New York 1975.
- 2 M. M. Dubinin and V. A. Astakhov: Izvest. Akad. Nauk SSSR, ser. khim. 1971, 5, 11, 17.
- 3 M. M. Dubinin and H. F. Stoeckli: J. Colloid and Interface Sci. 75 (1980) 34.
- 4 G. Finger and M. Bülow: Carbon 17 (1979) 87.
- 5 M. M. Dubinin and E. D. Zaverina: Zh. Fiz. Khimii 23 (1949) 1129.
- 6 H. F. Stoeckli: Chimia 28 (1974) 728.
- 7 M. M. Dubinin: Proceedings of the Symposium on the Characterization of Porous Solids (Neuchâtel 1978), Society of Chemical Industry, London 1979.
- 8 M. M. Dubinin: Izvest. Akad. Nauk SSSR, ser. khim 1979, 1691; ibid 1980, 18.
- 9 W. A. Steele: The Interaction of Gases with Solid Surfaces, Pergamon Press, Oxford 1974.
- 10 H. F. Stoeckli and A. Perret: Helv. Chim. Acta 58 (1975) 2318.
- 11 H. F. Stoeckli, J. Ph. Hourriet, A. Perret and U. Huber: Proceedings of the Symposium on the Characterization of Porous Solids (Neuchâtel 1978), Society of Chemical Industry, London 1979.
- 12 Unpublished results of this Laboratory.
- 13 D. P. Poshkus: Disc. Faraday Soc. 40 (1965) 199.
- 14 D. H. Everett: Surface Area Determination (Bristol 1969), Butterworths, London 1970.
- 15 N. V. Argul and A. V. Kiselev: Chemistry and Physics of Carbon (P. L. Walker, Ed.), Vol. 6, M. Dekker, New York 1970.
- 16 E. A. Boucher and D. H. Everett: Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 2720.
- 17 H. F. Stoeckli: Helv. Chim. Acta 57 (1974) 2195.
- 18 D. H. Everett and J. C. Powel: J. C. S. Faraday Trans. 1976, 619.
- 19 A. V. Kiselev: J. Chromatography 49 (1970) 84.
- 20 T. N. Gvozdoich, A. V. Kiselev and Ya. I. Yashin: Neftekhimia 8 (1968) 476.
- 21 J. P. Reucroft, W. H. Simpson and L. A. Jonas: J. Phys. Chem. 75 (1971) 3526.
- 22 O. Kadlec: Proceedings of the Symposium on the Characterization of Porous Solids (Neuchâtel 1978), Society of Chemical Industry, London 1979.

# Direkter Nachweis von Diphenylnitrilimin bei der Photolyse von 2,5-Diphenyltetrazol\*

Hansruedi Meier\*\*, Willy Heinzelmann\*\*\* und Heinz Heimgartner\*\*\*\*

Chemische Institute der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 180, CH-8057 Zürich

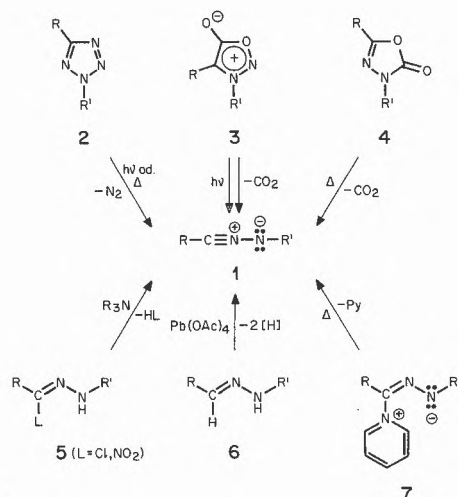
## Abstract

Irradiation of 2,5-diphenyltetrazole (2a) in an ether/pentane/ethanol-glass at 77 K with UV-light of wavelength 280 or 290 nm yields diphenylnitrilimine (1b) by extrusion of nitrogen. The UV-spectrum of this 1,3-dipolar intermediate is shown in fig. 1. Between 160 and 175 K, 1b undergoes a dimerization to give 1,2-bis(phenylazo)-1,2-diphenyl-ethylene (15). 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazole (16), the main product of the photolysis of 2a at room temperature, is not formed on heating the solution of 15 to 300 K.

Bei Nitriliminen 1 handelt es sich um zwitterionische

Verbindungen vom Typ  $R-C\equiv N^{\oplus}-N^{\ominus}-R'$ , welche auch als mesomere, oktettstabilisierte 1,3-Dipole

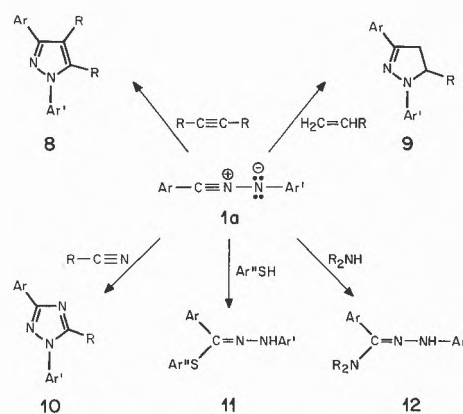
$R-C\equiv N^{\oplus}-N^{\ominus}-R'$  formuliert werden können (siehe z. B. [1]). Ihr Auftreten als reaktive Zwischenprodukte ist bei einer Reihe von Reaktionen postuliert worden (Schema 1), nämlich bei der Photolyse [2-5] und Thermolyse von Tetrazolen (2) [2, 5-7], bei der Photolyse von Sydnonen (3) [5, 8] (und dort zitierte Literatur), bei der Thermolyse von 1,3,4-Oxadiazol-5-onen (4) [9], bei der basenkatalysierten HCl- und  $HNO_2$ -Abspaltung aus  $\alpha$ -Chlor- bzw.  $\alpha$ -Nitro-hydrasonen (5)



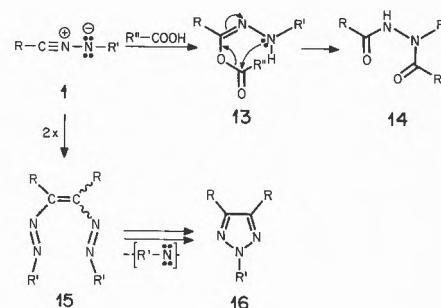
Schema 1

[6], bei der Bleitetraacetat-Oxidation von Aldehydhydrazonen (6) [10] sowie bei der Thermolyse von Pyridiniumbetainen des Typs 7 [11].

Der Nachweis der Nitrilimine erfolgte immer indirekt durch Abfangreaktionen. Mit aktivierten Acetylenen und Olefinen bilden z. B. Diarylnitrilimine (1a) via 1,3-dipolare Cycloadditionen Pyrazole (8) bzw. Pyrazoline (9) und mit Nitrilen die entsprechenden 1,2,4-Triazole 10 [6] (Schema 2). Mit Thiophenolen und Aminen entstehen durch 1,3-Addition die Hydrazon-Derivate 11 bzw. 12 [6].



Schema 2



Schema 3

\* Teilweise vorgetragen (H.H.) anlässlich der 5. Vortrags-tagung der GDCh-Fachgruppe Photochemie in Mülheim/Ruhr, 22.-24. Nov. 1978 und an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern, 19./20. Oktober 1979.

\*\* Neue Adresse: Dow Chemical Europe, CH-8810 Horgen.

\*\*\* Neue Adresse: Celfa AG, Bahnhofstrasse, CH-6423 Seewen.

\*\*\*\* Korrespondenzadresse: PDDr. H. Heimgartner, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich.

Als sehr effiziente Abfangreagenzien für Nitrilimine 1 haben sich Carbonsäuren erwiesen [5, 6a]. Dabei wird in Analogie zur Reaktion mit Thiophenolen die Bildung des Primärproduktes 13 (Schema 3) angenommen, welches aber in diesem Falle unter den Reaktionsbedingungen eine Umacylierung zum isolierten N'-Acyl-benzoesäurehydrazid 14 eingeht. In Abwesenheit von Abfangreagenzien entstehen aus Nitriliminen 1 bei

Raumtemperatur hauptsächlich Triazole vom Typ **16**. Ihre Bildung wird via Kopf-Kopf-Dimerisierung von **1** zu **15**, gefolgt von thermischer oder photochemischer Cyclisierung unter Abspaltung eines Nitrens formuliert (vgl. dazu [5, 12] und dort zitierte Literatur).

Wir haben nun versucht, Nitrilimine **1** auf photochemischem Wege in einer Glas-Matrix zu erzeugen und direkt nachzuweisen<sup>1</sup>. Bei der monochromatischen Bestrahlung (10 nm Bandbreite) von 2,5-Diphenyltetrazol (**2a**) in Äther/Pentan/Äthanol- (EPA) oder Kohlenwasserstoff-Gläsern (2-Methylpentan oder 2,3-Dimethylbutan/Pentan) bei 77 K mit Licht der Wellenlänge von 280 oder 290 nm verschwindet die charakteristische Absorptionsbande von **2a** im Bereiche von 260–310 nm (Abb. 1), während sich neue Absorptionsmaxima bei 378 nm ( $\epsilon \approx 17600$ ), 308 nm (6000), 298 nm (5600), 253 nm (12300) und 245 nm (13700) ausbilden. Dieses neue Spektrum schreiben wir in Analogie zu den UV-Spektren der Benzonitril-methylide (vgl. [12–14]) und aufgrund des im folgenden zu beschreibenden chemischen Verhaltens dem dipolaren Zwischenprodukt **1b**, dem Diphenylnitrilimin zu.

In Abwesenheit von Abfangreagenzien ist **1b** in EPA bis zu Temperaturen von 130 K, d.h. über den Erweichungspunkt der Matrix hinaus, stabil<sup>2</sup>. Beim weiteren

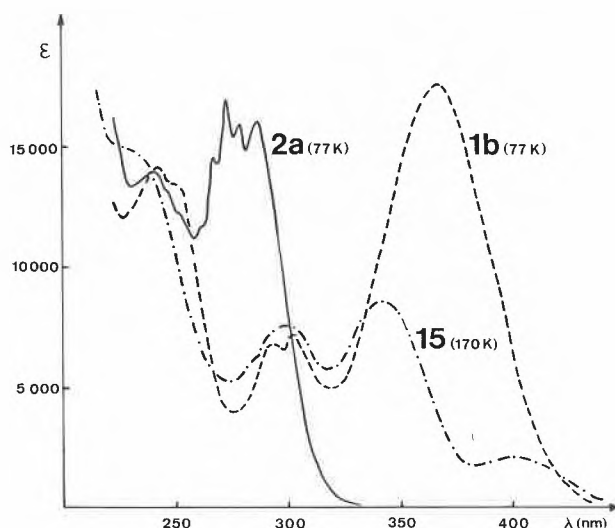


Abb. 1: UV-Spektren von 2,5-Diphenyltetrazol (**2a**), Diphenylnitrilimin (**1b**) und 1,2-Bis(phenylazo)-1,2-diphenyläthylen (**15**) in EPA bei 77 K bzw. 170 K.

<sup>1</sup> Erste Hinweise für die Nachweisbarkeit des Diphenylnitrilimins (**1b**) lieferte die Photolyse von 2,5-Diphenyltetrazol (**2a**) in einem Kohlenwasserstoffglas bei 83 K [12]. Über entsprechende Versuche zum Nachweis von Benzonitril-methyliden bei der Bestrahlung von 3-Phenyl-2H-azirinen siehe [12–14].

<sup>2</sup> Die Extinktionen der Absorptionsmaxima von **1b** zeigen im Bereich von 77 K bis 130 K eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. So sinkt z.B. für das Maximum bei 378 nm  $\epsilon$  von etwa 17600 bei 77 K auf 10200 bei 130 K. Beim erneuten Abkühlen der Lösung auf 77 K wird wieder ungefähr der ursprüngliche Wert erreicht.

Erwärmen der Lösung auf 160–175 K verschwindet die langwellige Absorption von **1b** und es treten neue Maxima bei 405 nm ( $\epsilon \approx 2200$ ), 340 nm (8600), 292 nm (7700) und etwa 235 nm ( $\approx 15000$ , nur als Schulter erkennbar) auf (Abb. 1). Dieses letzte Absorptionsspektrum, das beim Bestrahlen (290 nm) einer Lösung von **2a** in EPA bei 170 K direkt erhalten wird, entspricht mit grosser Wahrscheinlichkeit dem 1,2-Bis(phenylazo)-1,2-diphenyläthylen (**15** [15]; vgl. dazu die UV-Spektren der analogen t-Butylazo- [5], Methylazo- [16], Cyclohexylazo- [17] und Triphenylmethylazo-Verbindungen [18]<sup>3</sup>). Bei Temperaturen oberhalb 273 K verschwinden die Maxima bei 405, 340 und 292 nm langsam<sup>4</sup>. Während sich aber bei Photolyse von **2a** bei Raumtemperatur das als Hauptprodukt gebildete 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (**16**) sowohl UV-spektroskopisch ( $\lambda_{\max}$  297 nm ( $\epsilon = 17000$ )) als auch mittels HPLC-Vergleich mit authentischem Material direkt im Photolysat nachweisen lässt, entsteht **16** beim Erwärmen der Lösung des bei tiefen Temperaturen erzeugten **15** nur in vernachlässigbarer Menge. Dieser Befund steht im Einklang mit der Beobachtung von Scheiner [15 a], wonach sich das Triazol **16** nur photolytisch, nicht aber beim blossen Erhitzen aus **15** bildet (vgl. dazu auch [15 b]<sup>5</sup>).

Die Bestrahlungen von 2,5-Diphenyltetrazol (**2a**) bei tiefen Temperaturen zeigen, dass in organischen Gläsern freies Diphenylnitrilimin (**1b**) praktisch quantitativ erzeugt und UV-spektroskopisch nachgewiesen werden kann<sup>6</sup>. Bei Temperaturen um 170 K dimerisiert **1b** zu 1,2-Bis(phenylazo)-1,2-diphenyläthylen (**15**), welches sich bei Raumtemperatur zersetzt, aber dabei kein Triazol **16** bildet.

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

#### Literaturverzeichnis

- 1 R. Huisgen: *Angew. Chem.* 75 (1963) 604; A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler: *Chem. Ber.* 100 (1967) 2192; R. Huisgen: *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2421.
- 2 J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen und R. Sustmann: *Chem. Ber.* 100 (1967) 60.

<sup>3</sup> Bei allen erwähnten Verbindungen handelt es sich um rote, kristalline Substanzen; in [5] und [16] fehlt jedoch die Angabe eines langwelligen Absorptionsmaximums.

<sup>4</sup> Die Absorptionsmaxima bei 340 nm und 292 nm können somit nicht von allfällig gebildetem Äthanoladdukt von **1b** stammen, da dieses auch oberhalb Raumtemperatur stabil ist (vgl. die folgende Mitteilung).

<sup>5</sup> Unter Säurekatalyse bildet sich aus **15** das Triazol **16** auch thermisch [15 b].

<sup>6</sup> Überbestrahlung führt zur Zersetzung des Nitrilimins **1b**. Als Spaltungsprodukt konnte bis zu 85% Benzonitril nachgewiesen werden (UV, HPLC). Auch bei der Überbestrahlung von 2,3-Diphenyl-2H-azirin wird das Auftreten von Benzonitril (aus Benzonitrilbenzylid gebildet) beobachtet.

- 3 P. Scheiner: *J. org. Chemistry* 34 (1969) 199.
- 4 C. S. Angadiyavar und M. V. George: *J. org. Chemistry* 36 (1971) 1589.
- 5 M. Märky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner, H. Schmid und H.-J. Hansen: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1477.
- 6 a) R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel: *Chem. Ber.* 94 (1961), 2503;  
b) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer: *Tetrahedron* 17 (1962) 3;  
R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer und R. Schmidt: *Liebigs Ann. Chem.* 653 (1962) 105.
- 7 C. Wentrup, A. Damerius und W. Reichen: *J. org. Chemistry* 43 (1978) 2037.
- 8 H. Gotthardt und F. Reiter: *Chem. Ber.* 112 (1979) 1206;  
K.-H. Pfoertner und J. Foricher: *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 653.
- 9 W. Reichen: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1636.
- 10 W. A. F. Gladstone, J. B. Aylward und R. O. C. Norman: *J. chem. Soc. (C)* 1969, 2578.
- 11 J. W. Lown und B. E. Landberg: *Can. J. Chemistry* 53 (1975) 3782.
- 12 A. Orhovats, H. Heimgartner, H. Schmid und W. Heinzelmann: *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2662.
- 13 W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1679.
- 14 U. Gerber, H. Heimgartner, H. Schmid und W. Heinzelmann: *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 687.
- 15 a) P. Scheiner und J. F. Dinda, Jr.: *Tetrahedron* 26 (1970) 2619;  
b) R. B. Woodward und C. Wintner: *Tetrahedron Letters* 1969, 2697;  
C. Wintner: *ibid.* 1970, 2275;  
c) A. V. Spasov, D. Elenkov und St. Robev: *Bulgarska Akad. Nauk., Otdel. Geol.-Geograf. Khim. Nauk. Izvest. Khim. Inst. I* (1951) 229; *Chem. Abstr.* 47 (1953) 2153 g.
- 16 R. R. Fraser, Gurudata und K. E. Haque: *J. org. Chemistry* 34 (1969) 4118.
- 17 Y. Huseya, A. Chinone und M. Ohta: *Bull. Chem. Soc. Japan* 45 (1972) 3202.
- 18 D. Y. Curtin, R. J. Crawford und D. K. Wedegaertner: *J. org. Chemistry* 27 (1962) 4300.

## Inter- und intramolekulare Abfangreaktionen photochemisch erzeugter Diarylnitrilimine\*

Hansruedi Meier\*\*, Willy Heinzelmann\*\*\* und Heinz Heimgartner\*\*\*\*

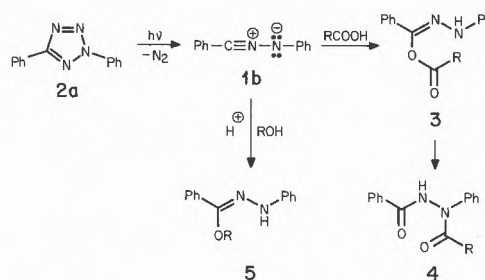
Chemische Institute der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

### Abstract

Photolysis of 2,5-diphenyltetrazole (2a) in an ether/pentane/ethanol-glass at 77 K in the presence of a 10fold excess of propionic acid yields diphenylnitrilimine (1b). Warming up the solution to 130 K leads to the formation of the ethanol adduct 5 (scheme 1 and fig. 1). Irradiation of 2a and propionic acid in a hydrocarbon glass at 77 K and raising the temperature to 135 K gives the adduct 3, which at 200 K undergoes a rearrangement to the N'-phenyl-N'-propionyl-benzohydrazide (4, scheme 1 and fig. 2). In the case of the tetrazole 6, the primarily formed nitrilimine 7 leads to the heterocyclic system 8 via intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition (scheme 2 and fig. 3). The intermediate 7 can be trapped with propionic acid in the photolysis of 6 in a dioxane solution at room temperature.

In der vorangehenden Mitteilung [1] haben wir gezeigt, dass bei der monochromatischen Bestrahlung von 2,5-Diphenyltetrazol (2a) in organischen Gläsern bei 77 K freies Diphenylnitrilimin (1b) gebildet wird. Erste Ergebnisse der Versuche zum Abfangen dieses 1,3-Dipols mit Carbonsäuren sind schon früher mitgeteilt worden

[2]. Als Produkte der Photolyse von 2a bei Raumtemperatur in Gegenwart von Essig-, Propion-, Pivalin- und Trifluoressigsäure werden dabei N'-Acyl-N'-phenyl-benzohydrazide vom Typ 4 (Schema 1) isoliert (vgl. [3])<sup>1</sup>.



Schema 1

Es lag nun nahe, das postulierte Primärprodukt 3 dieser Abfangreaktion (vgl. [2-4]) bei tiefer Temperatur direkt nachzuweisen. Photolyse des 2,5-Diphenyltetrazols (2a) mit Licht der Wellenlänge 290 nm in einem Äther/Pentan/Alkohol-Glas (EPA) bei 77 K in Gegenwart eines 10fachen Überschusses von Propionsäure

<sup>1</sup> Die Hydrazide vom Typ 4 wurden durch direkten Vergleich mit unabhängig aus N'-Phenyl-benzohydrazid und dem entsprechenden Säureanhydrid synthetisiertem Material identifiziert [2, 3].

\* Teilweise vorgetragen (H.H.) anlässlich der 5. Vortrags-tagung der GDCh-Fachgruppe Photochemie in Mülheim/Ruhr, 22.-24. November 1978 und an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern, 19./20. Oktober 1979.

\*\* Neue Adresse: Dow Chemical Europe, CH-8810 Horgen.

\*\*\* Neue Adresse: Celfa AG, Bahnhofstrasse, CH-6423 Seewen.

\*\*\*\* Korrespondenzadresse: PD Dr. H. Heimgartner, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich.

liefert wie erwartet Diphenylnitrilimin (**1b**, Abb. 1). Beim langsamen Erwärmen tritt bei etwa 130 K eine Veränderung des UV-Spektrums ein: Das langwelligste Absorptionsmaximum erscheint jetzt bei 342 nm ( $\epsilon \approx 15000$ , Abb. 1). Die Maxima dieses Spektrums bleiben auch bei Raumtemperatur (RT) erhalten<sup>2</sup>; ein identisches Absorptionsspektrum wird nach einer analogen Bestrahlung bei RT beobachtet. Damit kann es sich bei der vorliegenden Substanz nicht um das erwartete Carbonsäureaddukt **3** handeln, da sich dieses schon unterhalb RT zu **4** umlagern müsste (vgl. [2, 3]). Bei der in EPA-Lösung gebildeten Substanz handelt es sich vielmehr um das Äthanoladdukt **5** ( $R = \text{CH}_2\text{CH}_3$ , Schema 1) (vgl. [4]). Dies wurde durch die Belichtung alkoholischer Lösungen von **2a** in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure verifiziert: Bei monochromatischer Bestrahlung (290 nm) bei RT wird wieder das schon erwähnte Spektrum ausgebildet; für die präparative Bestrahlung wurde eine Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex verwendet.

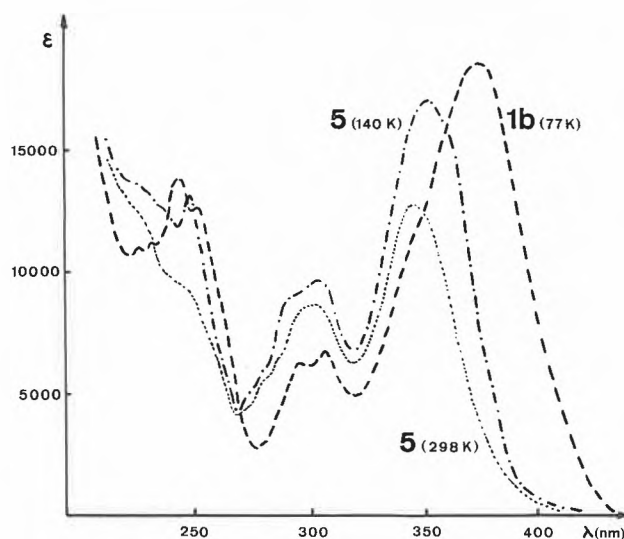


Abb. 1: UV-Spektren von Diphenylnitrilimin (**1b**) und Benzoesäureäthylester-phenylhydrazon (**5**) in Äther/Pentan/Äthanol (EPA)

Wird 2,5-Diphenyltetrazol (**2a**) in einem Dimethylbutan/Pentan-Glas (DMBP) in Gegenwart eines Überschusses von Propionsäure bei 77 K bestrahlt (290 nm); dabei wird im UV-Spektrum wiederum die praktische quantitative Bildung des Diphenylnitrilimins (**1b**) beobachtet) und anschliessend das Photolysat auf 135 K erwärmt, wird ein neues Absorptionsspektrum ausgebildet (Abb. 2). Die Lage der neuen Maxima stimmt recht gut mit denjenigen von **5** überein. Dieses Spektrum schreiben wir dem Primäraddukt **3** aus **1b** und

<sup>2</sup> Die Extinktionen der Maxima sind aber temperaturabhängig. In Abb. 1 ist neben dem Spektrum bei 140 K auch dasjenige bei 298 K wiedergegeben. Beim erneuten Abkühlen auf 140 K wird wieder etwa die ursprüngliche Extinktion erreicht.

Propionsäure zu. Im Gegensatz zum Äthanoladdukt **5** ist **3** thermisch nicht stabil, sondern lagert sich beim Erwärmen der Lösung auf etwa 200 K in das isolierbare N'-Phenyl-N'-propionyl-benzohydrazid **4** um, was wiederum auch im UV-Spektrum verfolgt werden kann (Abb. 2).

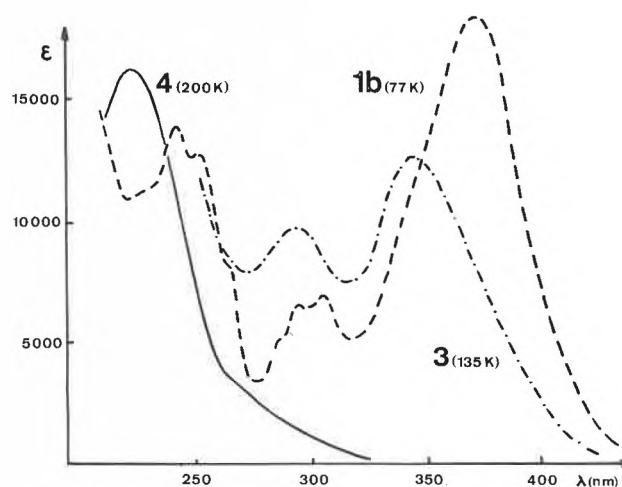
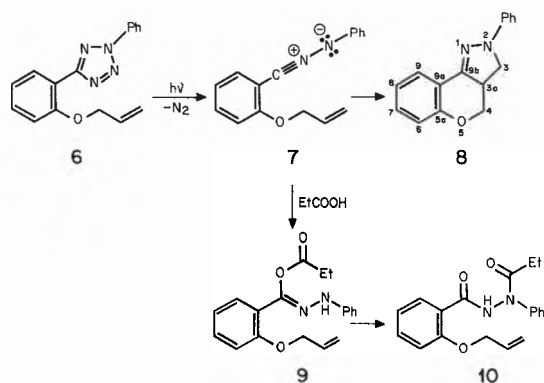


Abb. 2: UV-Spektren des Diphenylnitrilimins (**1b**), des Propionylhydrazonats **3** und von N'-Phenyl-N'-propionyl-benzohydrazid (**4**) in Dimethylbutan/Pentan (DMBP).

Wie schon früher berichtet worden ist [5], wird bei der präparativen Bestrahlung des Allyloxy-substituierten Diphenyltetrazols **6** in Benzol bei RT in 84 % Ausbeute 2-Phenyl-2,3,3a,4-tetrahydrochromeno [4,3-c] pyrazol (**8**) erhalten (Schema 2)<sup>3</sup>. Die Bildung dieses Produktes kann via intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition des unter Stickstoffabspaltung gebildeten Nitrilimins **7** formuliert werden. Für das Auftreten des 1,3-dipolaren Zwischenproduktes **7** sprechen im übrigen die folgenden Ergebnisse: Die Photolyse (Hg-Hochdrucklampe, Pyrex-Filter) einer etwa  $10^{-2}$  M Lösung von **6** in Dioxan in Gegenwart eines 1000fachen Überschusses von Propionsäure liefert nur noch Spuren des Cycloadditionsproduktes **8**. Als Hauptprodukt wird in 83 % Ausbeute das Hydrazid **10** isoliert. Die Bildung von **10** verläuft wahrscheinlich wieder über das gemischte Anhydrid-monohydrazon **9**, das sich unter 1,4-Acyverschiebung in **10** umlagert (vgl. die in [1] zitierte Literatur). Das postulierte dipolare Zwischenprodukt **7** kann wiederum UV-spektroskopisch direkt nachgewiesen werden. Bei der monochromatischen Bestrahlung (280 nm) von **6** (ca.  $10^{-4}$  M) in einem EPA-Glas bei 88 K wird das Absorptionsspektrum eines Zwischenproduktes erhalten, das drei teilweise strukturierte Absorptionsbanden bei 383 nm ( $\epsilon \approx 21000$ ), 300 nm (7700) und 253 nm (18000) aufweist (Abb. 3). Dieses Spektrum,

<sup>3</sup> Dasselbe Produkt wird durch Thermolyse von **6** bei 165–170°/0,01 Torr erhalten [5].



Schema 2

das wir 7 zuschreiben, entspricht recht gut dem für das Diphenylnitrilimin (**1b**) beschriebenen [1]. Beim Erwärmen der EPA-Lösung von 7 auf RT bildet sich das Absorptionsspektrum des Cycloadditionsproduktes 8 mit Maxima bei 360 nm (17900), 305 nm (Schulter, 4900), 253 nm (13800) und 242 nm (Schulter, 12000). Dieses Spektrum wird direkt erhalten, wenn eine 10<sup>-4</sup> M Lösung von 6 in Äthanol bei RT mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex bestrahlt wird<sup>4</sup>.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass in der Matrix erzeugte Nitrilimine stabil sind, beim Erweichen der Matrix aber sowohl intermolekular als auch intramolekular abgefangen werden können. Dabei haben sich Carbonsäuren als äusserst effiziente Abfangreagenzien

<sup>4</sup> Die zeitliche Verfolgung dieser Photoreaktion liefert isosbestische Punkte bei 308, 259 und 252 nm.

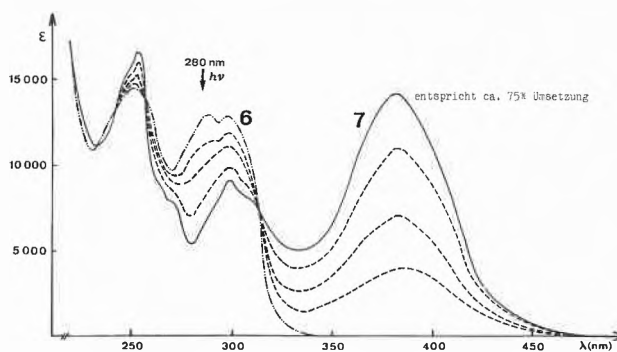


Abb. 3: UV-Spektren im Verlauf einer Bestrahlung von 6 in einem EPA-Glas bei 88 K mit Licht der Wellenlänge 280 nm.

erwiesen, die in der Lage sind, die intramolekulare Cycloaddition an die C,C-Bindung der Allyloxygruppe erfolgreich zu konkurrenzieren.

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

#### Literaturverzeichnis

- 1 H. Meier, W. Heinzlmann und H. Heimgartner: *Chimia* 34 (1980) 504.
- 2 M. Märky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner, H. Schmid und H.-J. Hansen: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1477.
- 3 H. Meier: Diplomarbeit Universität Zürich 1974.
- 4 R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel: *Chem. Ber.* 94 (1961) 2503.
- 5 H. Meier und H. Heimgartner: *Helv. Chim. Acta* 60, 3035 (1977).

## Vortragsreferate

### Berner Chemische Gesellschaft

26. November 1980

Prof. Dr. Christian K. Jørgensen, Département de Chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève, 1211 Genève.

#### Electron Transfer Spectra and Solar Energy

Some of the strong absorption bands of inorganic compounds [1-3] are due to *electron transfer*, one (or several) ligating atoms loosing (collectively) one electron to the empty or partly filled shell of an oxidizing central atom; or "inverted" electron transfer from the partly filled or completed shell of a reducing central atom to a molecular orbital delocalized on conjugated organic ligands. In both cases, the excited state may initiate lasting photochemical redox reactions. The relatively long-lived fluorescent electron transfer state of the *uranyl ion* [4] has a standard oxidation potential + 2.6 V and abstracts hydrogen atoms from many organic molecules, followed by complicated rearrangements. The 10<sup>-8</sup> molar uranyl carbonate dissolved in the ocean (and higher concentrations in many rivers and lakes) is excited by solar light about every 10 minutes [5]. This turn-over rate may remove organic compounds (say, carried by the Amazonas and Zaire rivers) which are not biodegradable. The fluorescent state of glass plates containing the uranyl ion has been used by *Renata Reisfeld* [6, 7] to trap isotropic fluorescence by a series of total reflections,

and hopefully bringing down the area of silicon photovoltaic cells [8] on the rim surface, by an order of magnitude, relative to direct exposure to the sun light. It is important to realize [9] that reasonably long-lived excited states have their free energy increased by the photon energy at the Stokes threshold, and hence, at the same time, are both much more oxidizing, and much more reducing, than their groundstate.

#### Literature

- 1 C. K. Jørgensen: *Progress Inorg. Chem.* 12 (1970) 101.
- 2 C. K. Jørgensen: *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- 3 R. Reisfeld and C. K. Jørgensen: *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer-Verlag, Berlin 1977.
- 4 C. K. Jørgensen: *J. Luminescence* 18 (1979) 63.
- 5 C. K. Jørgensen: *Rev. chim. minérale (Paris)* 14 (1977) 127.
- 6 R. Reisfeld and S. Neuman: *Nature* 274 (1978) 144.
- 7 R. Reisfeld and Y. Kalisky: *Nature* 283 (1980) 281.
- 8 R. Reisfeld: *Naturwiss.* 66 (1979) 1.
- 9 C. K. Jørgensen: plenary lecture "Quantum Harvesting and Energy Transfer" at Third International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Boulder, Colorado, August 1980.

# Praxis, Technik

## Etat des Recherches sur les Biphényles Polychlorés en Suisse \*



C. Schweizer

Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne



J. Tarradellas \*\*

### Summary

This study presents the current state of research concerning polychlorinated biphenyls in Switzerland. The contamination of the environment by these compounds forms the subject of analyses and surveys since ten years. The principal subjects studied are the human being, lakes and rivers, sediments, birds and their eggs, sludges of some waste water treatment plants and food products. The comparison of results of research done in Switzerland and in other industrial countries shows respectively similar levels of contamination. Some perspectives are given relating to futur research needed in this field.

### 1. Introduction

La contamination de l'environnement suit l'évolution des techniques industrielles, la création d'énergies nouvelles et des produits chimiques. Le problème causé par les biphényles polychlorés (PCB) est connu depuis une quinzaine d'années seulement.

Les premières applications commerciales des PCB ont commencé en 1930. Ces composés, outre d'excellentes propriétés isolantes, présentent une remarquable résistance à la chaleur, à l'oxydation, aux attaques acides et basiques et à la dégradation biologique. Il s'en suit que de nombreuses utilisations leur ont été trouvées depuis cinquante ans dans des domaines tels que les transformateurs et condensateurs électriques, les fluides hydrauliques, les peintures, les encres, les huiles de coupe, les plastifiants et bien d'autres applications encore.

\* Cet article présente les résultats d'une étude réalisée pour le compte de l'Office fédéral de la protection de l'environnement.

\*\* Christian Schweizer, biol. dipl., et Dr. Joseph Tarradellas, Institut du génie de l'environnement, Ecole Polytechnique Fédérale (EPFL), CH-1015 Lausanne-Ecublens.

La distribution des PCB dans l'environnement a été longtemps méconnue. Ce n'est qu'en 1966 que Jensen et ses collaborateurs mettent en évidence la présence de PCB dans des oiseaux de la Baltique [17, 18]. A partir de ce moment, les études se sont multipliées pour mesurer les concentrations de ces composés dans les écosystèmes, rechercher leur voie de pénétration dans l'environnement naturel, analyser leur bioaccumulation le long des chaînes alimentaires ou leur biodégradation. La toxicité des PCB sur l'être humain et la faune a fait l'objet d'une attention toute particulière de la part des chercheurs.

Cette étude a pour objectif de présenter les résultats des recherches consacrées aux PCB entreprises jusqu'à présent en Suisse. Elle répond à ce but sur la base d'une enquête auprès des responsables de laboratoires cantonaux ainsi que de spécialistes des problèmes de protection de l'environnement.

### 2. Législation

La Suisse est un pays qui ne fabrique pas de PCB. Ceux-ci y sont importés sous deux formes, soit à l'état pur pour l'industrie électromécanique en particulier, soit comme additifs dans un certain nombre d'objets manufacturés.

Face à l'importance et à la gravité du problème soulevé par la présence des PCB dans l'environnement, des interdictions ou des directives en vue d'une utilisation mieux contrôlée ont été édictées par un certain nombre de pays industrialisés. Ainsi, l'OCDE a décidé, en février 1973, de recommander à ses pays membres de s'assurer que les PCB ne soient plus utilisés que pour des applications industrielles, si possible en circuit fermé. En Suisse, quelques prescriptions légales existent à ce sujet, en particulier:

L'Ordonnance sur l'interdiction des substances toxiques de 1971 (fondée sur la loi fédérale sur le commerce des toxiques de 1969) spécifie que «l'emploi des PCB dans les produits destinés au public et à l'artisanat est interdit». Cette prescription a permis de limiter leur usage aux condensateurs et aux transformateurs.

L'Ordonnance sur le déversement des eaux usées de 1975 (fondée sur la loi fédérale sur la protection des eaux contre la pollution de 1971), dans son annexe sous paramètre «Composés organiques lipophiles à base de chlore, peu volatils», fixe à 0,005 mg Cl/l l'objectif en matière de qualité des eaux pour les eaux courantes et les retenues. Cette valeur limite est con-

siderée comme étant trop élevée et elle devrait être réexaminée.

L'Ordonnance du Département fédéral de l'Intérieur sur les résidus des produits auxiliaires de protection des plantes et des denrées emmagasinées de 1969 (modifications de 1978), précise la concentration maximale autorisée à 5 mg de PCB par kg pour le matériel servant à l'emballage des denrées alimentaires et à 2,5 ppm exprimée sur la teneur en matière grasse pour les denrées alimentaires elles-mêmes (valeur limite en réexamination).

Par ailleurs, un groupe de travail a été constitué dont l'un des objectifs est l'élimination correcte des déchets contenant des PCB [27].

### 3. Etat des Recherches sur les PCB en Suisse

Les PCB on fait l'objet en Suisse depuis 1971 de dix-huit recherches d'une certaine importance et d'autres plus petites. Une vue d'ensemble des résultats de celles-ci est présentée ci-après.

#### I. Sources de PCB

##### *Résidus de technologie*

\* Année de la recherche: avant 1975

Responsable: Laboratoire cantonal Zürich

Présentation des résultats:

Des lubrifiants contenant un taux sensible de PCB étaient utilisés dans les réacteurs équipant les avions de type «Coronado» que la Swissair possédait jusqu'en 1975.

Lubrifiant utilisé:	Castrol 3 C
Taux de PCB:	1 % Aroclor
Perte en lubrifiant:	0,1 l par réacteur et par heure de vol
Heures de vol:	2300 heures par an et par appareil
Perte globale dans l'environnement:	920 l de lubrifiant par an et par appareil, soit environ 10 kg d'Aroclor.

Référence correspondante: [1]

##### *Les boues de station d'épuration*

\* Année de la recherche: 1980

Responsable: Institut du génie de l'environnement, EPF-Lausanne

Présentation des résultats:

Des boues provenant de stations d'épuration de grandes et petites agglomérations, de villes industrielles et de 2 industries ont été prélevées en janvier/février. Les concentrations sont présentées sous trois formes:

- dans les boues à 95,5 %
- dans le gâteau de boues après déshydratation
- dans la matière sèche obtenue après lyophilisation de l'échantillon.

STEP	Equivalents habitants 1979	Conc. PCB (ppm ou mg/kg)		
		Boues à 95,5 %	Gâteau	Mat. sèche
Zürich-Werdhölzli	345 000	0,13	1,80	2,80
Genève	268 000	0,34	2,90	7,60
Lausanne	209 000	0,04	0,48	0,85
Winterthur	100 000	0,04	0,30	1,00
Baden	48 000	0,11	-	2,40
La Chaux-de-Fonds	36 000	0,02	0,14	0,36
Morges	20 000	0,05	0,36	1,20
Fabrique de papier Utzenstorf	43 000	0,11	0,85	2,50
Traitement des déchets industriels Fairtec AG	-	0,02	0,21	0,48

Référence correspondante: [6]

## II. Impact sur l'environnement

### 1. Environnement aquatique

Les poissons de lacs

\* Année de la recherche: 1971

Responsable: Chemische Landesuntersuchungsanstalt, Offenburg (BRD)

Présentation des résultats:

Plusieurs espèces de poissons prélevées en différents lieux du Bodensee entre mars et juin 1971 ont fait l'objet de recherches.

10-12 échantillons de chaque espèce ont été examinés pour les lieux de prélèvements suivants: Gnadensee, Überlinger See, Radolfzeller Bucht, Konstanzer Trichter, Bodmann (région A); 7-9 échantillons provenant de la partie extrême ouest du lac (Untersee) ont été également analysés (région B).

Espèces	Région A	Région B
	valeur moyenne (ppm) poids frais	valeur moyenne (ppm) poids frais
Coregone (Felchen)	Traces	Traces
Poisson blanc (Weissfisch)	0,05-0,10	0,05-0,09
Perche (Barsch)	0,08-1,20	0,10-0,90
Anguille (Aal)	0,03-0,40	0,05-0,30

Référence correspondante: [12]

\* Année de la recherche: 1973-1975

Responsables: Office fédéral de la protection de l'environnement (OFPE)

Station fédérale de recherches en chimie agricole et sur l'hygiène de l'environnement (FAC)

Laboratoire exécutant: Laboratoire cantonal de Bâle-Ville

Présentation des résultats:

Des perches (*Perca fluviatilis*) provenant des lacs de Bienne et de Walenstadt prélevées avant la période de frai ont été analysées. Les concentrations de PCB déterminées dans le muscle latéral sont exprimées en mg par kg de poids frais (ppm).

## Teneurs en PCB des perches du lac de Biene

Année	N	Poids (g) valeur moyenne	Conc. PCB (ppm)		
			min.	max.	moyenne
Avril 1973	25	55,1	0,20	1,10	0,34 ± 0,23
Avril 1974	23	121,0	0,05	0,30	0,15 ± 0,08
Avril 1975	12	47,3	0,25	1,10	0,56 ± 0,26
Oct. 1975	13	51,4	0,05	0,10	0,07 ± 0,03

N: Nombre d'échantillons analysés

## Teneurs en PCB des perches du lac de Walenstadt

Année	N	Poids (g) valeur moyenne	Conc. PCB (ppm)		
			min.	max.	moyenne
Avril 1973	25	100,0	0,20	0,50	0,32 ± 0,09
Avril 1974	25	89,8	0,05	0,30	0,15 ± 0,07
Avril 1975	25	99,1	0,10	0,35	0,22 ± 0,07

N: Nombre d'échantillons analysés

Référence correspondante: [24]

\* Année de la recherche: 1973 à 1979

Responsable: Institut d'Hygiène du Canton de Genève

Présentation des résultats:

La contamination des poissons par les biphényles polychlorés constitue un domaine de recherche relativement bien étudié. L'Institut d'hygiène du canton de Genève a examiné depuis 1973 de nombreux poissons du lac Léman. Les analyses sont effectuées sur une partie comestible, le filet et non pas sur l'individu complet.

Les principaux résultats sont représentés dans le tableau suivant et les concentrations exprimées en  $\mu\text{g}$  de PCB par kg (ppb) de poids frais (le poids du poisson, lié avec l'âge de l'individu, est donné de manière indicative).

Année	Espèces	N	Poids moyen (g) (extrêmes)	[PCB] moyenne (ppb) (extrêmes)
1973	Lotte	22	141 (68-300)	88 (10-900)
	Perche	8	-	64
	Vengeron	1	-	100
1974	Lotte	2	100	50
	Perche	7	213 (55-470)	99 (50-140)
	Vengeron	2	-	165
1975	Lotte	11	131 (76-246)	22 (10-40)
	Perche	24	161	147
	Truite	1	-	140
1976	Truite	4	1311 (980-2500)	188 (100-250)
	Lotte	13	154 (90-379)	309 (90-1400)
1978	Perche	11	156 (52-864)	235 (80-350)
	Truite	3	2083 (1600-2550)	643 (460-900)
	Vengeron	4	361 (193-618)	895 (700-1180)

Année	Espèces	N	Poids moyen (g) (extrêmes)	[PCB] moyenne (ppb) (extrêmes)
1979	Lotte	11	116 (69-206)	137 (15-400)
	Perche	28	63 (36-120)	161 (25-735)
	Truite	2	2530 (1400-3660)	910 (320-1500)
	Vengeron	2	493	305
	Brochet	3	6342	241 (100-400)

N: Nombre de poissons analysés

Référence correspondante: [8]

Les poissons de rivières

\* Année de la recherche: 1972 à 1978

Responsable: Institut d'hygiène du canton de Genève

Présentation des résultats:

Les recherches sur la contamination des poissons de rivières sont menées depuis plusieurs années par le laboratoire de Genève. Les analyses de PCB sont effectuées sur la partie comestible du poisson (filet). Les concentrations sont exprimées en  $\mu\text{g}$  de PCB par kg de poids frais (ppb).

## Teneur en PCB des poissons du Rhône

Année	Espèce	Provenance	Poids (g)	Conc. PCB (ppb)
1972	Truite	Rhône-aval GE	800	8 000
	Truite	»	1350	3 500
	Truite	»	2060	10 000
	Barbeau	»	358	7 000
	Barbeau	»	415	8 800
1975	Truite	Rhône-Viège	173	125
	Truite	Rhône-Sion	103	100
	Truite	»	140	60
	Truite	»	600	360
	Truite	Rhône-Monthey	98	150
	Truite	»	130	135

## Teneur en PCB des poissons d'autres rivières

Année	Espèce	Provenance	N	Poids (g) (extrêmes)	[PCB] (ppb) (extrêmes)
1972	Truite	Versoir GE	4	562 (153-1150)	1937 (1200-3500)
	Truite	Allondon GE	1	451	250
1975	Truite	Bréno TI	2	94-208	15-55
1978	Ombre	Allondon GE	1	300	2300
	Vengeron	»	1	85	530
	Truite	Laire GE	1	1500	1600
	Chevaine	»	1	925	3100

N: Nombre de poissons analysés

Référence correspondante: [8]

\* Année de la recherche: 1974 à 1980

Responsable: Laboratoire cantonal de Schaffhouse

## Présentation des résultats:

Les nombreuses analyses de PCB réalisées par ce laboratoire sont effectuées sur la musculature et le foie des poissons.

Teneurs en PCB des poissons de la Limmat, du Rhin et de ses affluents

Les concentrations sont exprimées en mg par kg de poids frais (a) et en mg par kg de matière grasse (b).

Date	Espèce	Provenance	PCB en ppm		dans le foie	
			(a)	(b)	(a)	(b)
8.7.1974	<i>Affluents du Rhin:</i>					
	Chevaine	Rüdlingen	0,1	15	0,4	10
	Chevaine	Engiweiher	0,1	15	0,3	7
	Brochet	Rüdlingen	0,05	7	6	50
	Brochet	Engiweiher	0,2	70	4	180
11.6.1976	<i>Vieux bras du Rhin près de Rüdlingen SH:</i>					
	Chevaine		0,05	10		
	Gardon		0,02	3		
	Barbeau		0,05	10		
	Rouget		0,01	1		
	Brème		0,1	30		
	Tanche		0,05	10		
	Sandre		0,01	2		
3.11.1977	<i>Rhin dans la région du canton de Schaffhouse:</i>					
	Chevaine		0,3	50	1,5-	60
	Chevaine		1	200	0,2	3
	Perche		0,1	60	1,2	50
	Barbeau		0,2	60	1	30
	Barbeau		0,2	60	1	50
	Gardon		0,5	50	0,5	30
	Truite		0,3	40	< 0,2	< 10
Brochet		0,5	300	30	900	
16.4.1980	<i>Rhin et Limmat:</i>					
	Chevaine	Stein a. Rh.	0,1	20	1	50
	Ombre	Stein a. Rh.	2	300	20	340
	Barbeau	Stein a. Rh.	0,3	70	1	50
	Chevaine	Rheinfall	0,2	15	0,5	20
	Ombre	Rheinfall	0,3	30	0,5	20
	Perche	Rheinfall	0,1	10	0,2	10
	Lotte	Rheinfall	0,05	10	4	15
	Barbeau	Limmat	4	800	40	600
	Truite	Limmat	0,05	10	0,5	10
Brochet	Limmat	0,8	120	3	80	

Référence correspondante: [16]

## Les sédiments du Rhône genevois

\* Année de la recherche: 1980

Responsable: Institut du Génie de l'environnement, EPF-Lausanne

Présentation des résultats:

Des échantillons de sédiments ont été prélevés au début de l'année 1980 dans 5 stations du Rhône genevois se situant comme indiqué sur la carte (fig. 1).

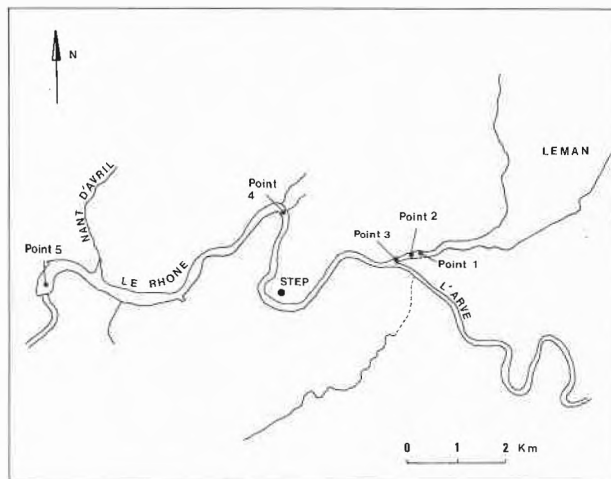


Fig. 1: Stations de prélèvements de sédiments du Rhône genevois

Station étudiée	Conc. PCB (ppm) mg/kg matière sèche
Point 1	21,50
Point 2	0,107
Point 3	0,013
Point 4	0,081
Point 5	0,083

Référence correspondante: [6]

## Les sédiments de la rive suisse du Léman

\* Année de la recherche: 1979

Responsable: Institut du Génie de l'environnement, EPF-Lausanne

Présentation des résultats:

Des échantillons de sédiments des deux premiers centimètres de la couche superficielle ont été prélevés à 25 m de profondeur en différents lieux répartis le long de la rive suisse du lac Léman. Quelques résultats de cette recherche figurent dans le tableau ci-après. Les concentrations sont exprimées en  $\mu\text{g}$  de PCB par kg (ppb) de sédiment sec.

Lieux de prélèvement	Date	Concentration en PCB (ppb)
Maladaire	27. 9.79	29 $\pm$ 3
Gland	2. 10. 79	79
Lausanne	2. 10. 79	420 $\pm$ 36
St-Sulpice	13. 10. 79	430 $\pm$ 20

On constate une concentration en PCB plus élevée à proximité des effluents de stations d'épuration.

Référence correspondante: [2]

## Biocenose de la région des Grangettes

\* Année de la recherche: 1979

Responsable: Institut du Génie de l'environnement, EPF-Lausanne

Présentation des résultats:

Des échantillons d'organismes végétaux et animaux

formant une chaîne alimentaire ont été prélevés dans la région des Grangettes située à l'extrémité est du lac Léman. Les dates de prélèvements et le nombre d'organismes de chaque espèce sont donnés dans le tableau ci-dessous:

Date (1979)	Types d'échantillons	Nombre d'échantillons
11 mai	Œufs de foulque	8
6 juin	Œufs de grèbe huppé	9
20 juillet	Gardons	6
	Perches	6
4-5 août	Potamots pectinés	~ 30
	Potamots perfoliés	10
	Algues filamenteuses	-
	Moules zébrées	75
	Anodonte des cygnes	13
	Goujons	28
10 août	Phytoplancton	-
	Zooplancton	-
18 septembre	Lotte	1
21 septembre	Truites	4
25 octobre	Lottes	7

Dans la zone étudiée, deux échantillons de sédiments prélevés le 27 septembre ont également été analysés. Les concentrations sont exprimées en  $\mu\text{g}$  de PCB par kg (ppb) de poids frais, et de lipides extraits à l'hexane.

Types d'échantillons	Concentration en PCB	
	total en $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb)	lipides
Sédiment Gros Brassat (épaisseur 2 cm, prof. 10 m)	20 $\pm$ 4 *	-
Sédiment Grangettes (épaisseur 2 cm, prof. 12 m)	28 $\pm$ 6 *	-
Potamogeton pectinatus entiers	< 7	< 6300
Potamogeton perfoliatus entiers	< 4	< 4100
Algues filamenteuses surtout Cladophora glomerata	< 6	< 2200
«Phytoplancton» ( $\varnothing$ filet 64 $\mu\text{m}$ ) surtout Ceratium hirundinella	< 28	< 7700
Zooplancton ( $\varnothing$ filet 200 $\mu\text{m}$ ) essentiellement Daphnia longispina	17 $\pm$ 2	2500 $\pm$ 260
Moules zébrées Dreissena polymorpha sans byssus ni coquille	56 $\pm$ 0,5	5700 $\pm$ 180
Anodontes - Anodonta cygnea sans byssus ni coquille	15 $\pm$ 0,5	6100 $\pm$ 190
Gardons (vengerons) Rutilus rutilus entiers	800 $\pm$ 28	8800 $\pm$ 230
Goujons entiers Gobio gobio	160 $\pm$ 11	7000 $\pm$ 250
Œufs de foulques Fulica atra, sans coquille	1300 $\pm$ 16	13000 $\pm$ 640
Perches entières Perca fluviatilis	880 $\pm$ 33	13000 $\pm$ 380
Truites entières Salmo trutta lacustris	1000 $\pm$ 40	24000 $\pm$ 920
Lottes entières Lota lota	1500 $\pm$ 26	23000 $\pm$ 170
Œufs de grèbes Podiceps cristatus, sans coquille	13000 $\pm$ 880	150000 $\pm$ 5 600

Chiffres italiques: concentration maximale possible

\* La concentration en PCB est exprimé par rapport au poids sec.

Référence correspondante: [2]

### Les eaux superficielles

\* Année de la recherche: 1971-1978

Responsables: Divers laboratoires

Présentation des résultats:

Les principaux résultats des analyses des eaux du Rhin, du Bodensee et du lac de Zürich entreprises depuis 1971 sont résumés dans le tableau ci-dessous:

Lieu	Année	Concentration PCB ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
		extrêmes	moyenne
Oberrhein	1971-1972	1 - 9	4
Mittel- und Niederrhein	1972-1973	1,2 - 60	31
Bodensee	1971-1972	1 - 9	4
Zürichsee	1972-1973	trace - 9	5
Zürichsee	1974-1975	0,6 - 15	4
Zürichsee	1976	5 - 6	6

Référence correspondante: [5]

Par ailleurs, différentes eaux du canton de Zürich ont également été examinées en 1977/1978:

Nature du prélèvement	Concentration PCB ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	extrêmes	moyenne
Eau du lac de Zürich, pompage à 30 m de profondeur	2,8-17,2	9,5
Eau de consommation	1,8- 8,5	6,3
Eau de la nappe phréatique	2,1-11,1	6,2
Eau de la source: Sihltal Lorzetal	5,5-13,2	8,3
	1,3-11,5	6,0

Référence correspondante: [32]

### Les oiseaux de quelques lacs suisses

\* Année de la recherche: Septembre/octobre 1970

Responsable: Station ornithologique suisse de Sempach

Laboratoire exécutant: Laboratoire de chimie de la ville de Zürich

Présentation des résultats:

Les concentrations en PCB de grèbes huppés (*Podiceps cristatus*) (3 adultes et 5 jeunes) provenant de 6 lacs suisses sont exprimées en mg par kg (ppm) de matière grasse.

Provenance	Date (1970)	Age	Organes étudiés	Concentration en PCB (ppm)
Lac des 4 Cantons (Küssnachtsee)	17 oct.	J	Foie	6
			Cerveau	nd
			Tissu adip.	8-10
Lac de Sempach	5 oct.	J	Foie	< 3
			Cerveau	trace
			Tissu adip.	7,0
Untersee	29 sept.	J	Foie	8
			Cerveau	trace
			Tissu adip.	9,7
Lac de Zürich	14 oct.	A	Foie	20
			Cerveau	10
			Tissu adip.	30

Provenance	Date (1970)	Age	Organes étudiés	Concentration en PCB (ppm)
Lac de Biene	30 sept.	J	Foie	25
			Cerveau	nd
			Tissu adip.	> 70
Lac de Morat	13 oct.	J	Foie	100
			Cerveau	trace
			Tissu adip.	290
Lac de Morat	13 oct.	A	Foie	160
			Cerveau	20-40
			Tissu adip.	> 350
Lac de Zürich	14 oct.	A	Foie	300
			Cerveau	nd
			Tissu adip.	700

nd: non déterminé A: adulte J: jeune

Référence correspondante: [28]

## 2. Environnement terrestre

### Les oiseaux

\* Année de la recherche: 1973-1975

Responsables: Office fédéral de la protection de l'environnement (OFPE)

Station fédérale de recherches en chimie agricole et sur l'hygiène de l'environnement (FAC)

Laboratoires exécutants: Station fédérale de Liebefeld (FAC)

Laboratoire de la ville de Zürich

Présentation des résultats:

Des oisillons d'étourneaux (*Sturnus vulgaris*) ont été prélevés dans les régions de Sissach et de Stettlen/Worb. Les concentrations en PCB déterminées dans la musculature pectorale et dans le foie sont exprimées en mg par kg de poids frais (ppm).

Teneurs en PCB des oisillons de la région de Sissach (Lab. Zürich)

Année	N	Poids de l'oiseau moyenne (g)	Organe	Conc. PCB (ppm)		
				min.	max.	moyenne
Mai 1974	18	69,7	muscle	0,15	0,91	0,34 ± 0,24
				0,25	2,55	0,78 ± 0,53
- 1975	25	70,8	muscle	0,07	0,48	0,25 ± 0,10
				0,08	0,78	0,37 ± 0,19
- 1975	25	69,5	muscle	0,07	0,46	0,17 ± 0,09
				0,09	0,58	0,24 ± 0,13

N: Nombre d'échantillons analysés

Teneurs en PCB des oisillons de la région de Stettlen/Worb (Lab. Liebefeld)

Année	N	Poids de l'oiseau moyenne (g)	Organe	Conc. PCB (ppm)		
				min.	max.	moyenne
Mai 1973	18	nd	muscle	0,10	0,40	0,22 ± 0,09
- 1974	25	67,6	muscle	0,04	0,71	0,23 ± 0,17
- 1974	25	67,6	foie	0,13	1,22	0,52 ± 0,28
- 1975	7	69,0	muscle	0,01	0,09	0,05 ± 0,02
- 1975	24	69,0	foie	0,01	0,54	0,06 ± 0,11

N: Nombre d'échantillons analysés nd: non déterminé

Référence correspondante: [24]

### Les œufs de rapaces

\* Année de la recherche: 1976 (Paris), 1977 (Lausanne)

Laboratoires exécutants: Laboratoire central d'hygiène alimentaire, Paris

Laboratoire cantonal vaudois, Lausanne

Présentation des résultats:

Des œufs stériles de rapaces faisant partie de 10 espèces diurnes et nocturnes du Jura suisse ont été analysés. Leur provenance est indiquée dans le tableau ci-dessous:

Provenance	Nombre d'échantillons
Ajoie	51
Vallée de Tavannes	6
Vallée de la Birse	6
Clos du Doubs	5
Vallée de la Sorne	1
Vallon de St-Imier	1

Les concentrations de PCB sont exprimées en ppm par rapport au poids total du contenu de l'œuf.

Espèce	Lab. de Paris (1976)		Lab. de Lausanne (1976)	
	N	moy. extrema	N	moy. extrema
Faucon pèlerin ( <i>Falco peregrinus</i> )	2	21,5 2,9-40,0	3	12,3 4,7-16,3
Faucon crécerelle ( <i>Falco tinnunculus</i> )	5	5,2 0,3-20,9	3	0,6 0,2- 1,0
Buse variable ( <i>Buteo buteo</i> )	2	2,4 1,9- 2,9	10	1,6 0,5- 2,8
Milan royal ( <i>Milvus milvus</i> )	4	3,8 1,0-11,0	1	8,8 -
Epervier d'Europe ( <i>Accipiter nisus</i> )	-	- -	1	14,9 -
Hibou moyen-duc ( <i>Asio otus</i> )	-	- -	2	0,9 0,7- 1,2
Chouette hulotte ( <i>Strix aluco</i> )	-	- -	6	1,1 0,8- 1,7
Chouette effraie ( <i>Tyto alba</i> )	-	- -	3	6,3 3,8-11,0
Chouette de Tengmalm ( <i>Aegolius funereus</i> )	-	- -	4	1,3 0,2- 2,4
Chouette chevêche ( <i>Athene noctua</i> )	6	2,0 1,0- 5,5	18	0,7 0 - 1,2

N: Nombre d'échantillons

Référence correspondante: [20]

### Les mammifères

\* Année de la recherche: 1977

Responsable: Bureau d'études en écologie appliquée, Yverdon

Laboratoire exécutant: Laboratoire cantonal vaudois

Présentation des résultats:

Des foies de hérissons adultes (*Erinaceus europaeus*) provenant de la région d'Yverdon (canton de Vaud) capturés en 1977 ont été analysés. Les concentrations de PCB sont exprimées en mg par kg de poids frais (ppm).

Echantillon	Concentration PCB (ppm) variation
1*	5 -12
2	0,4- 1,3
3	0,3
4	0,8- 1,4
5	0,4- 0,8
6	0,3- 0,5

\* Cet hérisson vivait à proximité d'une décharge d'ordures ménagères.  
Référence correspondante: [3]

### III. Impact sur l'homme

#### 1. Denrées alimentaires

##### Alimentation

\* Année de la recherche: 1973

Responsable: Service fédéral de l'hygiène publique

##### Présentation des résultats:

Une étude particulièrement intéressante et très complète portant sur trois types bien différents de repas familiaux a révélé des quantités de 6, 41 et 84 µg de PCB apportées dans le régime alimentaire par des aliments autres que le poisson.

Référence correspondante: [33]

##### Les fromages

\* Année de la recherche: 1976-1980

Responsable: Laboratoires cantonaux de Genève, Vaud et Bâle-Ville

##### Présentation des résultats:

La recherche de PCB dans les denrées alimentaires riches en matières grasses et dans les fromages en particulier fait l'objet de contrôles réguliers de la part des laboratoires mentionnés ci-dessus.

Depuis le mois de juin 1978, l'Institut d'hygiène du canton de Genève poursuit une recherche relative à la contamination de 3 types de fromages étrangers de provenances différentes. L'évolution de cette contamination est illustrée graphiquement (Fig. 2). Les concentrations en PCB sont exprimées en µg par kg (ppb) de matière grasse.

Référence correspondante: [8]

Les résultats suivants peuvent également être mentionnés. Les concentrations sont exprimées en mg de PCB par kg (ppm) de matière grasse (fromages étrangers).

Année	N	N*	Concentration PCB (ppm)		
			min.	max.	moyenne
1976	30	5	0,1	1,5	0,7
1977	17	9	0,2	3,3	0,8
1978	12	4	traces		
			3	0,5	1,6

Référence correspondante: [13]

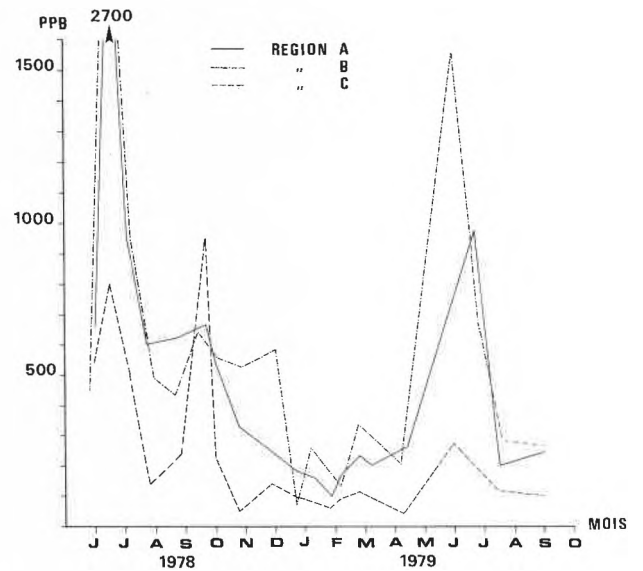


Fig. 2: Evolution de la teneur en PCB dans des fromages provenant de 3 régions différentes, en fonction du temps

Année	N	N*	Concentration PCB (ppm)		
			min.	max.	moyenne
1976(1)	79	17	0,3	4,2	1,0
1977(1)	83	17	0,4	2,7	1,0
1978(2)	15	12	0,1	1,1	0,3
1979(2)	13	5	0,1	0,6	0,3
1980(2)	18	6	0,1	0,6	0,3

(1): Limite de détection: 0,3 ppm

(2): Limite de détection: 0,1 ppm

N : Nombre d'échantillons analysés

N\*: Nombre d'échantillons contaminés

Référence correspondante: [11]

#### 2. L'être humain

##### Le tissu adipeux et le serum sanguin

\* Année de la recherche: 1972

Responsable: Office fédéral de l'hygiène publique, Service de contrôle des denrées alimentaires

##### Présentation des résultats:

Cette recherche rend compte de la présence de résidus de pesticides et de biphényles polychlorés dans 12 prélèvements de tissus adipeux humain et dans du serum sanguin. Les concentrations en PCB sont exprimées respectivement en mg par kg (ppm) de matière grasse et en µg par l (ppb) de serum.

##### Teneur en PCB dans le tissu adipeux

Personnes	Nombre	Age moyen	Concentration PCB (ppm)		
			min.	max.	moyenne
Femmes	8	62,5	0,4	2,1	0,9
Hommes	4	59,5	0,5	2,2	1,3

## Teneur en PCB dans le sérum sanguin

Nombre d'échantillons	Concentration PCB (ppb) valeur moyenne
100	11

Référence correspondante: [33]

## Le lait maternel

\* Année de la recherche: 1978

Responsable: Laboratoire cantonal de Bâle-Ville

## Présentation des résultats:

Cette recherche rend compte de la présence de pesticides organochlorés et de PCB dosés dans 50 échantillons de lait maternel. Ces échantillons ont été récoltés au cours de l'année 1978 et proviennent de la région bâloise.

Les concentrations sont exprimées en mg de PCB par kg (ppm) de matière grasse du lait.

## a) Répartition des teneurs en PCB suivant l'origine des personnes

Origine	N	Concentration en PCB (ppm)		
		valeur moyenne	min.	max.
Suisse et Allemagne	31		1,0	3,4
Italie, Yougoslavie, Espagne	7	2,1		
Turquie	10	0,9	0,7	1,5
Afrique	1	0,3	-	-
	1	0,4	-	-

## b) Répartition des teneurs en PCB suivant l'âge des personnes

Groupe d'âge	N	Concentration en PCB (ppm)		
		valeur moyenne	min.	max.
19-20	1	1,8	-	-
21-25	12	1,8	1,0	2,7
26-30	15	2,1	1,2	3,2
31-35	9	2,4	1,8	3,4
		13,3*		
36-40	1	2,6	-	-

N: Nombre de personnes

\*: Valeur unique non considérée dans la moyenne

Référence correspondante: [30]

## Autres recherches

Afin de compléter les connaissances actuelles sur la contamination de l'environnement en Suisse par les PCB, d'autres recherches peuvent encore être mentionnées, en particulier:

- La présence de PCB dans les sédiments du Bodensee mise en évidence par Kölle et coll. [22].
- Les études de Giger et coll. qui ont montré que l'eau de pluie contenait des PCB, précisant ainsi une des voies de pénétration de ces substances dans l'environnement aquatique [14].
- La contamination atmosphérique par les PCB pou-

vant se produire pendant l'incinération de déchets industriels et municipaux, Buser et Bosshardt [7] ont mis en évidence des PCB dans les fumées après leur passage à travers l'électrofiltre d'un incinérateur municipal.

- Des recherches sur le métabolisme (absorption, transfert dans l'organisme, excrétion, ...) de certains isomères de PCB, en particulier du 2, 4, 5, 2', 4', 5' Hexachlorobiphényle, sont entreprises par l'Institut pharmacologique de l'Université de Berne [23].
- Une analyse ponctuelle du contenu d'un œuf de canard colvert (*Anas platyrhynchos*) prélevé en juin 1980 au Nant d'Avril (GE) a montré une concentration de 40 µg par gramme (ppm) de poids frais [9].
- Des œufs d'oiseaux provenant de la région méditerranéenne ont également fait l'objet de recherches de PCB par le laboratoire cantonal vaudois [4].
- Des analyses de PCB sont effectuées régulièrement sur les fourrages destinées à la production animale. On a trouvé des PCB dans aucun des échantillons séchés (limite de détection: 0,1 ppm) [26].

## IV. Commentaires

## A. Comparaison entre l'état des recherches sur les PCB en Suisse et dans d'autres pays industrialisés

## a) Volume des recherches

Les PCB ont fait l'objet depuis 1966 d'un grand nombre de recherches surtout aux Etats-Unis et dans les pays nordiques. La bibliothèque de l'Institut du génie de l'environnement (EPFL) possédait au début de cette année 254 publications sur le sujet dont 12 seulement provenaient de Suisse (4 avant 1977 et 8 de 1977 à 1980). Ces chiffres illustrent bien l'intérêt tardif qui a été porté par la Suisse à ce problème.

## b) Niveau de contamination

Il est malaisé de comparer des niveaux de pollution entre pays présentant des écosystèmes ou des structures industrielles différents; les quelques valeurs ci-après permettent cependant de fixer les idées, toutefois elles ne tiennent pas compte des particularités d'échantillonnage et d'expérimentation propres à chaque laboratoire.

## - Source de PCB:

Les concentrations en PCB des boues de stations d'épuration des villes suisses de plus de 100000 équivalents-habitants sont de l'ordre de grandeur de celles rencontrées à l'étranger:

En Suisse:	Valeur maximale (Genève) [6]:	7,6 ppm MS
	(dans la matière sèche: MS)	
	Valeur minimale (Lausanne) [6]:	0,85 ppm MS
A l'étranger:	Los Angeles, 1970 [29]:	8,5 ppm MS
	Amsterdam, 1979 [10]:	max. 10 ppm MS
		min. 0,1 ppm MS

## - Environnement aquatique:

Les analyses les plus récentes de l'Institut d'hygiène du canton de Genève [8] et de l'Institut du génie de l'environnement ont montré que la contamination

des salmonidés de lac Léman est comparable à celle de salmonidés d'autres régions considérées comme étant très polluées par les PCB.

<i>En Suisse</i> , 1979:	<i>Truites du Léman</i> (conc. ppb poids frais) étude de <i>Corvi</i> [8]:	910 ppb
	étude de l'IGE [2]:	1000 ppb
<i>A l'étranger</i> , 1969:	<i>Saumons de la Baltique</i> étude de <i>Jensen</i> [17]:	min. 17 ppb max. 540 ppb
	1977: étude de <i>Kihlström</i> [21]:	min. 1000 ppb max. 1700 ppb
	1972-73: <i>Truites du Lac Supérieur</i> étude de <i>Veith</i> [31]:	val. moy. 1800 ppb

#### – Environnement terrestre:

Les niveaux de contamination en PCB des œufs d'oiseaux de Suisse sont là aussi comparables avec ceux observés dans d'autres pays industrialisés.

	<i>En Suisse</i> (1977-79)	<i>A l'étranger</i>
Faucon pèlerin:	4,7-16,3 ppm [20]	1,3 ppm, Grande-Bretagne 1970 [25]
Epervier:	14,9 ppm [20]	3,1 ppm, Suède 1970 [19]
Grèbes:	13 ppm [2]	40 ppm, Grande-Bretagne 1970 [25]

#### – Etre humain:

Dans ce domaine aussi, les concentrations trouvées par Schüpbach en Suisse dans le lait maternel sont comparables à celles citées dans la littérature d'autres pays industrialisés, par exemple:

Etude suisse portant sur des personnes de la région de Bâle, 1978 [30]:	Val. moyenne 2,0 ppm (mat. grasse)
Etude américaine, Ontario [15]:	en 1969-70 1,0 ppm (mat. grasse) en 1971-72 1,2 ppm (mat. grasse) en 1973-74 1,2 ppm (mat. grasse)

On constate que le niveau de contamination par les PCB en Suisse est semblable à celui existant dans les pays industrialisés qui ont accordé le plus d'attention à ce micro-polluant.

#### B. Remarques particulières

Les études menées sur les poissons des lacs et des rivières de Suisse, en particulier celles effectuées par le Dr. *Corvi*, ont montré qu'il existait des variations importantes de contamination d'un individu à l'autre appartenant à la même espèce, indépendamment des critères d'âge ou de temps. De plus, la teneur en PCB augmentait en fonction de l'âge du poisson examiné. Les analyses les plus récentes semblent indiquer une contamination plus marquée ces dernières années.

Les concentrations en PCB observées dans des fromages étrangers présentent une évolution saisonnière avec des pointes de contamination pendant les périodes estivales et des minima en périodes hivernales. Une relation directe avec l'alimentation du bétail en fourrage

frais liée à une pollution atmosphérique n'est vraisemblablement pas à exclure [8].

Un examen rapide des boues de stations d'épuration a montré qu'elles contenaient des taux sensibles de PCB. Il est à noter que ces matières fertilisantes très intéressantes pour l'agriculture sont un indicateur valable de la contamination diffuse par ce micropolluant.

#### C. Problèmes analytiques

Autant les méthodes de préparation des échantillons et d'extraction que le choix d'un standard restent très diversifiés selon les laboratoires. En ce qui concerne les premières, l'estimation des taux de récupération de PCB obtenus par la méthode d'extraction utilisée figure rarement dans les travaux présentés.

Le choix de divers standards ou de mélange de ceux-ci par les laboratoires rend difficile la comparaison des résultats. Il est dommage que trop souvent un seul type de PCB (généralement moyennement chloré) soit utilisé comme référence. La pratique des intercalibrations entre laboratoires concernés devrait se généraliser.

Un autre point important est à regretter, c'est que si très souvent des organochlorés comme le DDT, HCH, ..., sont analysés en même temps que les PCB, il est rarement procédé à la détermination parallèle des dioxines et des dibenzofuranes.

#### V. Conclusion

Il faut rendre hommage au travail de pionnier effectué depuis plusieurs années sur les biphenyles polychlorés par certains laboratoires cantonaux. Leurs recherches ont permis l'éclosion de travaux sur le sujet qui peut être constatée depuis 1977.

Il n'en reste pas moins que la situation des études entreprises dans ce domaine en Suisse est encore précaire. Il est nécessaire de poursuivre et d'amplifier cet effort car les résultats obtenus montrent que la Suisse n'a pas été plus épargnée par cette pollution que les autres pays industrialisés.

Une attention particulière devrait être prêtée à l'avenir à l'étude des sources diffuses de PCB, à la responsabilité, quant à la pénétration des PCB dans l'environnement, des stations de traitement des eaux et des déchets, à la définition de normes d'émission pour ces installations, à une meilleure connaissance de la contamination des divers écosystèmes de la Suisse et de l'évolution de cette contamination dans le temps, au développement d'études toxicologiques appliquées à la faune de nos régions.

Il serait souhaitable que le développement futur des recherches sur les PCB soit coordonné et planifié au niveau national. Ceci permettrait non seulement une meilleure rationalisation des efforts réalisés dans ce domaine, mais donnerait également une plus grande efficacité aux études en cours.

## Annexe 1: Résultats de l'enquête menée auprès des responsables de laboratoires cantonaux (1980)

Questionnaire	Laboratoires cantonaux																			
	Appenzell <sup>1</sup>	Argovie	Bâle	Berne	Fribourg	Genève	Grisons	Jura	Lucerne	Neuchâtel	Saint-Gall <sup>1</sup>	Schaffhouse	Soleure	Suisse centrale	Tessin <sup>1</sup>	Thourgovie	Valais	Vaud	Zoug	Zurich
Le laboratoire est-il équipé en appareils pour l'analyse de pesticides et des PCB, par exemple chromatographe en phase gazeuse avec détecteur ECD:	+	+	+	-	+	+	-	+	+			+	-	-		+	-	+	-	+
Effectuez-vous des analyses de PCB:	-	+	+	+	+	-	-	+	-			+	-	-		-	-	+	-	+
Depuis quelle année	-	73	70	-	72	-	-	75	-			74	-	-		-	-	73	-	-
Ces analyses sont-elles effectuées:																				
- sur l'être humain (lait maternel, ...)		+	-		+	+		-				-						+	+	+
- sur la faune (poissons, oiseaux, ...)		+	-		+	+		-				+						+	+	+
- sur la flore		-	-		+	+		-				-						-	-	-
- sur des produits alimentaires		+	+		+	+		+				-						+	+	+
- sur des objets manufacturés		-	+		+	+		-				-						-	-	-
- sur les eaux naturelles (lacs, rivières, sources, ...)		-	-		-	-		-				-						-	-	-
- sur les eaux usées		-	-		-	-		-				-						-	-	-
- sur les déchets solides		-	-		-	-		-				-						-	-	-
- sur les boues d'épuration		-	-		+	+		-				-						-	-	-
- sur les composts		-	-		-	-		-				-						-	-	-
- autres		-	-		+	+		-				-						+	+	+

<sup>1</sup> Pas d'indication<sup>2</sup> Analyses occasionnelles

## Résumé

Cette étude présente l'état actuel des recherches entreprises sur les biphényles polychlorés en Suisse. La contamination de l'environnement par ces composés fait l'objet d'analyses et de contrôles depuis une dizaine d'années. Les principaux milieux étudiés sont l'être humain, les organismes aquatiques des lacs et des rivières, les sédiments superficiels, les oiseaux et leurs œufs, les boues de quelques stations d'épuration et les denrées alimentaires. La comparaison des résultats entre les études faites en Suisse et celles des autres pays industrialisés montre des niveaux de contamination semblables. Quelques aspects sont évoqués quant aux perspectives qu'il convient de donner à de futures recherches.

## Bibliographie

- 1 S. Allison: Kantonales Laboratorium Zürich. Communication particulière (1980)
- 2 K. Aswald, G. Bürgermeister, L. Machado et J. Mowrer: Etude préliminaire de la pollution du Léman par les PCB. Travail de diplôme postgrade, Institut du Génie de l'environnement, EPF-Lausanne (1979)
- 3 G. Berthoud: Bureau d'études en écologie appliquée, Yverdon. Communication particulière (1980)
- 4 M. F. Bijleveld, P. Goeldlin and J. Mayol: Persistent pollutants in Audouin's Gull (*Larus audouinii*) in the western Mediterranean. A case study with wide implications? *Env. Conserv.* 6, 2 (1979) 139
- 5 J. Borneff: Die hygienische Bedeutung der Schadstoffe im Rhein. *IAWR* 6 (1977) 68
- 6 G. Bürgermeister et J. Tarradellas: Concentrations en PCB dans le Léman, le Rhône genevois et des boues de quelques stations d'épuration de Suisse. In: Actes colloque PCB du 25 avril 1980, Institut du génie de l'environnement/EPFL. Publication IGE 8, Lausanne (à paraître)
- 7 H. R. Buser und H. P. Bosshardt: Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine, Dibenzofurane und Benzole in der Asche kommunaler und industrieller Verbrennungsanlagen. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* 69 (1978) 191
- 8 C. Corvi: Les analyses de PCB réalisées par l'Institut d'hygiène du canton de Genève. In: Actes colloque PCB du 25 avril 1980, Institut du génie de l'environnement/EPFL. Publication IGE 8, Lausanne (à paraître)
- 9 C. Corvi: Institut d'hygiène du canton de Genève. Communication particulière (1980)
- 10 A. de Kok: Vrije Universiteit Amsterdam. Communication particulière (1979)
- 11 H. Egli: Kantonales Laboratorium Basel-Stadt. Communication particulière (1980)
- 12 M. Eichner: Über Rückstandsbestimmungen von chlorierten Insektiziden und polychlorierten Biphenylen in Fischen des Bodensees, der Oberrheins und dessen Zuflüssen sowie in diesen Gewässern. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 151 (1973) 376
- 13 A. Etournaud: Laboratoire cantonal vaudois. Communication particulière (1980)
- 14 W. Giger, M. Reinhard, C. Schaffner and F. Zürcher: Analyses of organic constituents in water by high-resolution gas chromatography in combination with specific detection and computer-assisted mass spectrometry. In: Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water. L. H. Keith, ed. Ann Arbor Science Publishers (1976) 433
- 15 M. Holdrident and coll.: In: D. L. Grant: PCB residues in human adipose tissue and milk. National conference on PCB 19-21 Nov. 1975 E. P. A. (1976) 144
- 16 M. Jakob: Kantonales Laboratorium Schaffhausen. Communication particulière (1980)
- 17 S. Jensen, A. G. Johnels, M. Olsson and G. Otterlind: DDT and PCB in Marine Animals from Swedish Waters. *Nature* 224 (1969) 247

- 18 *S. Jensen, A. G. Johnels, M. Olsson and G. Otterlind*: DDT and PCB in herring and cod from the Baltic, the Kattegat and the Skagerrak. *Ambio special report 1* (1972) 71
- 19 *A. G. Johnels*: PCB occurrence in Swedish wildlife. PCB conference, Nat. Env. Prot. Board Stockholm (1970) 29
- 20 *M. Juillard, J. C. Praz, A. Etournaud et P. Beaud*: Données sur la contamination des rapaces de Suisse romande et de leurs œufs par les biocides organochlorés, les PCB et les métaux lourds. *Nos Oiseaux 34* (1978) 189
- 21 *J. E. Kihlström and E. Berglund*: An estimation of the amounts of polychlorinated biphenyls in the biomass of the Baltic. *Ambio* (1978) 175
- 22 *W. Kölle und L. Stieglitz*: Petrochemische und biogene Kohlenwasserstoffe in den Sedimenten des Bodensees. *Vom Wasser 43* (1975) 161
- 23 *S. Mühlebach and M. H. Bickel*: Pharmacokinetics in the rat of the persistent model compound, 2, 4, 5, 2', 4', 5'-hexachlorobiphenyl. *Experientia 35* (1978) 951
- 24 OCDE: Programme d'échantillonnage et d'analyse de la faune sauvage. Rapport final (1978)
- 25 *I. Prestt, D. N. Jefferies and N. W. Moore*: Polychlorinated biphenyls in wild birds in Britain and their avian toxicity. *Environ. Pollut. 1* (1970) 3
- 26 *I. Rihs*: Station fédérale de recherches sur la production animale de Grangeneuve. Communication particulière (1980)
- 27 *J. Schärer*: Mesures prises pour réduire les pertes de PCB dans l'environnement et prescriptions légales y relatives. In: Actes colloque PCB du 25 avril 1980, Institut du génie de l'environnement/EPFL. Publication IGE 8, Lausanne (à paraître)
- 28 *A. Schifferli*: Rückstände von Pestiziden und PCB bei schweizerischen Haubentauchern *Podiceps cristatus*. *Der Ornithologische Beobachter 75* (1978) 11
- 29 *T. T. Schmidt, R. W. Risebrough and F. Gress*: Input of polychlorinated biphenyls into California coastal waters from urban sewage outfalls. *Bull. Env. Cont. and Tox. 6*, No 3 (1971) 235
- 30 *M. R. Schüpbach und H. Egli*: Organochlorpestizide und polychlorierte Biphenyle in Muttermilch. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 70* (1979) 451
- 31 *G. D. Veith*: Chlorinated Hydrocarbons in fish from lake Michigan. Water Quality Office, U.S. Environmental Protection Agency, Project 16020 (1973)
- 32 Wasserversorgung Zürich: Geschäfts- und Untersuchungsbericht, 110 (1978)
- 33 *B. Zimmerli und B. Marek*: Die Belastung der schweizerischen Bevölkerung mit Pestiziden. *Mitt. Lebensm. Unters. Hyg. 64* (1973) 459

Wir danken allen unseren Lesern und Inserenten  
für das uns im vergangenen Jahr entgegengebrachte Vertrauen  
und wünschen Ihnen frohe Festtage  
und alles Gute im neuen Jahr

*Verlag, Redaktion und Schweizerischer Chemiker-Verband*

# Chronik, Veranstaltungen, Literatur

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

- Davatz Alexander*, Dr., Tschäpperliring 20, 4153 Riehen  
*Doggweiler Hans*, Dipl. Chem. ETH, Assistent, Burgstrasse 78, 8404 Winterthur  
*Duursma Christian*, Stud. chem. HTL Burgdorf, Bahnhofstrasse 19, 3400 Burgdorf  
*Luginbühl-Brand Werner*, Stud. chem. HTL Burgdorf, Pappelweg 24, 3084 Wabern  
*Manzardo Giuseppe G. G.*, dipl. chem. phil. II, Doktorand, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich  
*Morf Werner*, PD Dr. sc. techn., Chemiker, Appenzellerstrasse 5, 8049 Zürich  
*Naef Reto*, dipl. Chem. ETH, Doktorand, Schweighofstrasse 364, 8055 Zürich  
*Pulver Martin*, Stud. chem. HTL Burgdorf, Waldstätterstrasse 13, 3014 Bern  
*Spaltenstein Andreas*, Stud. chem. HTL Winterthur, Käshaldenstrasse 5, 8052 Zürich  
*Zünd Richard*, dipl. Chem. ETH, Doktorand, Rütowisstrasse 2, 8604 Volketswil

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

### Wintertagung des Verbandes

Die Tagung wird Freitag, den 27. Februar 1981 in Zofingen bei der Firma Siegfried stattfinden. Das detaillierte Programm folgt im Januarheft.

## Chronik

### Charles-G. Boissonas, 80e anniversaire

Le 17 décembre 1980, M. le Professeur *Ch.-G. Boissonas* fêtera son quatre-vingtième anniversaire. Cet anniversaire réjouit d'autant plus ses anciens collaborateurs et élèves que M. Boissonas a pu, grâce à sa bonne santé et à sa jeunesse d'esprit, poursuivre ses contacts réguliers avec l'Université de Neuchâtel.

Après une féconde activité de 30 ans comme professeur ordinaire à l'Institut de Chimie, Ch.-G. Boissonas prit sa retraite en 1970. \* Devenu Professeur honoraire en 1971, il n'en continua pas moins à s'intéresser aux travaux de ses successeurs, particulièrement en chimie physique où il participe encore à des réunions scientifiques et à des colloques d'intérêt général.

Nous lui présentons nos vœux les meilleurs, empreints de respect et d'admiration, et nous nous réjouissons de le rencontrer encore longtemps à Neuchâtel, au gré des nombreux voyages qu'il effectue comme par le passé en Suisse et en France. *F. Stoeckli*

\* Voyez l'article au 70e anniversaire, CHIMIA 24 (1970) 459.

## Ehrungen – Ernennungen

### Universität Genf

Prof. *Jean-Pierre Blaser* (57), Ordinarius für Experimentalphysik an der ETH Zürich, ist am diesjährigen Dies Academicus der Universität Genf zum *Ehrendoktor* ernannt worden. Die Laudatio lautet wie folgt:

«Le grade de docteur ès sciences honoris causa est décerné à Monsieur Jean-Pierre Blaser pour sa précieuse contribution au développement de la physique nucléaire. Il a notamment créé et dirigé l'Institut suisse de recherches nucléaires connu sous l'abréviation SIN.»

### Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Dr. *Geoffrey Hamer* wurde als Ordinarius für technische Biologie an die ETHZ berufen. Der neue Dozent (geb. 1937) ist britischer Bürger und Ph. D. der School of Chemical Engineering, University of Birmingham. Prof. Hamer beschäftigt sich seit fast 20 Jahren mit Problemen der technischen Mikrobiologie (Bacteriology Department, Karolinska Institute in Stockholm; Shell International Petroleum Co.; Kuwait Institute for Scientific Research). Dr. *Paul S. Pregosin*, Oberassistent am Laboratorium für anorganische Chemie der ETHZ, wurde für das Lehrgebiet «Chemische Anwendung der NMR-Spektroskopie» zum Privatdozenten ernannt. – Dr. *Ulrich W. Suter*, Oberassistent am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETHZ, Sektion Makromolekulare Wissenschaften, wurde für das Lehrgebiet «Makromolekulare Chemie» zum Privatdozenten ernannt.

### Schweizer Chemiker Präsident der FIIM

An der 10. Tagung des internationalen Verbandes der Heilmittelindustrie FIIM (Fédération Internationale de l'industrie du Médicament) wurde Dr. *Ernst Vischer*, Basel, zum neuen Präsidenten gewählt. Dr. Vischer ist Vizepräsident des Verwaltungsrates der Ciba-Geigy AG. Die Tagung fand in Madrid unter dem Ehrengast des spanischen Königs statt.

### Tagung an der Ingenieurschule beider Basel in Muttenz über Technologieberatung für Klein- und Mittelbetriebe

Etwa 120 wirtschaftliche Führungskräfte aus der Region Basel haben am 5. November in der Ingenieurschule beider Basel in Muttenz an einer Tagung der Technologieberatung für Klein- und Mittelbetriebe teilgenommen. Die Veranstaltung stand unter dem Patronat der Basler Handelskammer, der Gesellschaft für Hochschule und Forschung sowie des Verbandes der Industriellen von Baselland. Sie galt vor allem der Frage, wie Klein- und Mittelbetriebe ihre Innovationsprobleme im Bereich der Forschung lösen können.

Nach einem Überblick auf die Bedeutung von technologischen Innovationen für solche Unternehmen sowie auf die Rolle der Hoch- und Ingenieurschulen in diesem Innovationsprozess wurde das Thema in einzelnen ausgeleuchtet. So wurden die Aufgaben und Möglichkeiten des Schweizerischen Institutes für technische Information (SITI) aufgezeigt und anschliessend die Formen der Zusammenarbeit in Forschung und Entwicklung mit den Ingenieurschulen, der Universität Basel und der ETH Zürich erläutert. Weitere Referate galten dem Technologieförderungsprogramm des Bundesamtes für Konjunkturfürsorge, der Tätigkeit des SITI sowie der Darlegung der Schwerpunkte bei den Entscheidungen, die durch einen Klein- und Mittelbetrieb im Hinblick auf die Zusammenarbeit mit externen Forschungsinstitutionen zu treffen sind.

### Neue Epoche beim Verlag Chemie

In der Geschäftsführung der Verlag Chemie GmbH, Weinheim, trat am 1. Oktober ein Wechsel ein: Dr. *Helmut Grünewald* wurde zum neuen Geschäftsführer ernannt. Er leitet das Unternehmen gemeinsam mit *Hans Schermer*, der seit 1967 Geschäftsführer ist. Eigentümer des Verlages sind die Gesellschaft Deutscher Chemiker und die Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft. Mit Dr. Grünewald steht zum ersten Mal in der fast sechzigjährigen Geschichte des Unternehmens ein Naturwissenschaftler an der Spitze. Das entspricht nicht nur einer von den Gesellschaften seit langem empfundenen Notwendigkeit, sondern auch der Bedeutung des Verlages, der mit rund 190 Mitarbeitern, einem Jahresumsatz von dreissig Millionen DM, Tochterfirmen in Basel und Florida (USA) sowie einem alle naturwissenschaftlichen Disziplinen einschliesslich der Medizin umspannenden Buch- und Zeitschriftenprogramm zu den Grossen seines Gebietes zählt. Dr. Grünewald war früher Chefredakteur der Zeitschrift «Angewandte Chemie». Er ist Direktor für chemische Literatur bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker und ein international anerkannter Fachmann für die Vermittlung wissenschaftlicher Informationen. Er hat einen Lehrauftrag für chemische Literatur an der Universität Bonn und leitete im Auftrag der Unesco zahlreiche Kurse für Redakteure von Fachzeitschriften in Ländern der Dritten Welt.

## Veranstaltungen

### Inland

*Berner Chemische Gesellschaft*. 7. Januar 1981: Prof. Dr. *D. B. Hope* (University Department of Pharmacology, Oxford), Binding Proteins of the Body: From the Neurophysins to Calmodulin. (Um 16.30 Uhr im Mittleren Hörsaal Nr. 16 der Chemischen Institute, Freiestrasse 3, 3012 Bern).

*Biochemische Vereinigung Bern*. 19. Dezember 1980: Prof. Dr. *E. C. Slater* (BCP Jansen-Instituut der Universität Amsterdam), Electron transport in mitochondria. (Um 8.15 im Hörsaal des medizinisch-chemischen Instituts). – 16. Januar 1981: Prof. Dr. *G. K. Radda* (University of Oxford), Phosphorous Nuclear Magnetic Resonance: A new Method in Clinical Diagnosis. (Um 16.30 Uhr im Hörsaal des medizinisch-chemischen Instituts, Bühelstrasse 28).

*Société Vaudoise des Sciences naturelles*. 14. Januar 1981: Dr. *Jean-Pierre Quinche* (Station fédérale de recherches agronomiques, Château de Changins, Nyon), Quelques aspects de la pollution par le fluor et les métaux lourds en Suisse Romande.» (Um 17.15 Uhr Auditoire C, Collège propédeutique, Université Lausanne-Dorigny).

*Photographisches Kolloquium Zürich*. 8. Januar 1981: *J. Decker* (Ciba-Geigy, Fribourg), Lichtstreuung in elektrofotografischen ZnO-Schichten. (Um 17.15 Uhr im Hörsaal NO C3, Clausiusstrasse 26, Zürich).

### Ausland

#### First International Conference on New Energy Conservation Technologies and their Commercialisation Set for Berlin

The International Energy Agency (IEA) will sponsor an international conference on new energy "conservation" technologies and their commercialisation at the International Congress Centre in Berlin, April 6–10, 1981.

The conference will bring together representatives of the R, D & D community, business, industry, government and the public.

In 20 special seminars results of energy conservation, Research, Development and Demonstration (R, D & D) from IEA's own cooperative programmes, individual countries programmes and industry activities will be presented.

The conference will focus on the application of R, D & D results to commercialisation and future markets since only when a technology is marked in quantity does it save energy and justify government and industry investments in applied energy R, D & D. Conference leaders will explore technology applications and suggest plans and approaches business and industry should take to move energy conservation technologies into international markets and economies. Also recommendations will be developed to point future directions for R, D & D community work.

The conference Plan was developed by the IEA's Working Party on Energy Conservation, a permanent consultative group composed of representatives from the 21 IEA Member countries and the European Communities.

The International Energy Agency (IEA) is 21 nations working together in the energy field to solve their energy problems and contribute to building a strong energy economy in the future. Established November 18, 1974, it carries out a cooperative energy programme among the 21 nations and works:

- to mould a better world energy supply and demand structure now and in the future.
- to promote cooperative relations with oil-producing nations and other oil consuming countries.
- to develop alternative energy source through cooperative research and development programmes.
- to prepare Participating Countries against risk of a major disruption of oil supplies.
- to share the remaining oil supplies in a period of severe disruption of oil supplies.

Countries in the IEA are: Australia, Austria, Belgium, Canada, Denmark, Germany, Greece, Ireland, Italy, Japan, Luxembourg, Netherlands, New Zealand, Norway, Portugal, Spain, Sweden, Switzerland, Turkey, United Kingdom, United States. The European Communities also participate in IEA work.

*International Energy Agency, Château de la Muette, 2, rue André Pascal, F-75775 Paris Cedex 16.*

#### Energy and Environment Education in Europe

Seminar: Monte Carlo, Monaco 25–31 March 1981

##### *Aims of the Seminar*

To interest science teachers in European schools and lecturers responsible for teacher education in aspects of energy and environment education relevant to modern science education.

To bring together policy makers in Ministries of Education, Environment, Energy and Science as well as key industrialists from European countries in discussion with science educators on the major issues of energy resources and demands and environmental concerns in Europe and the Mediterranean.

To review case studies and examples of energy and environmental education introduced into the school and teacher curricula in European and Mediterranean countries.

##### *Programme*

There are four main themes to the programme

- Energy Resources and Demands in Europe
- Energy Education in the Science Curriculum
- Environmental Concerns in Europe and the Mediterranean
- Environment Education in the Science Curriculum

These themes will be developed through

- Plenary lectures
- Discussion paper sessions, including case studies
- Poster sessions, including examples of modules in energy and environment education within the science curricula
- Discussion groups

##### *Seminar Secretary:*

*Sheila Hopkinson, British Council, 10 Spring Gardens, London SW1A 2BN, U.K.*

**Workshop «Analytisches Denken für Chemiker»**

16. bis 20. Februar 1981

Bad Kissingen, BRD

Diese wichtige Veranstaltung mit Vorträgen am Vormittag und Gruppenarbeit am Nachmittag wird von der Gesellschaft Deutscher Chemiker (die auch weitere Auskünfte erteilt: GDCh, Abteilung Fachgruppen, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt am Main 90), Fachgruppe «Analytische Chemie» organisiert. Workshopleiter ist Dr. A. Gieren, Max-Planck-Institut für Biochemie, D-8033 Martinsried (Telefon 089/8585662). Als Referenten haben neben Dr. A. Gieren, Prof. Dr. A. Menne, D-4630 Bochum, Dr. H. F. Spinner, D-6800 Mannheim und Dr. R. Gordon, Schering AG, D-1000 Berlin 65 zugesagt. Man will sich kritisch mit den Methodologien der einzelnen Fachgebiete und dem Denkverhalten des Forschers auseinandersetzen.

**12. Jährliches Symposium über Fortschritte in der analytischen Chemie der Umweltbelastungen**

14.–16. April 1982

Amsterdam

Die von der International Association of Environmental Analytical Chemistry (eine nichtgewinnbringende Organisation, welche nach Schweizer Recht in Basel konstituiert ist) organisierte und bereits traditionelle (zum Beispiel 1974 Basel, 1976 Wien, 1978 Genf, 1980 Dortmund, übrige Jahre Canada und USA) Arbeitstagung findet dieses Mal in den Niederlanden statt. Neben den traditionellen Schwerpunkten der analytischen Chemie (Methodik und Anwendung) von Belastungen von Luft, Wasser, Böden und Lebensmitteln, wurde für 1982 ein zusätzlicher Schwerpunkt «Wasserchemie und Mutagenität von Wasserbelastungen» ausgewählt. Wissenschaftler, die einen Forschungsbeitrag vorlegen möchten (über die Annahme und die Art der Präsentation [eventuell Poster] entscheidet das wissenschaftliche Komitee), werden gebeten sich bis zum 15. März 1981 mit einer kurzen Zusammenfassung bei Herrn Prof. Dr. Roland W. Frei, Congress Bureau Vrije Universiteit, P. P. Box 7161, 1007 MC Amsterdam, Niederlande anzumelden. Alle Vorträge werden auf Englisch (ohne Übersetzung) gehalten.

**Buchbesprechungen****Advances in Biochemical Engineering**

Vol. 15: New Technological Concepts. Ed. A. Fiechter. 1980. 39 figs., 27 tabs. VII + 229 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Gebunden DM 83,-.

It is unlikely that any one person will be interested in all four chapters of this edition because the topics range from reactor design through polysaccharide production to the use of immobilized enzymes. Each chapter will be considered briefly in this review.

Chapter 1, "The Loop Reactor for Cultivating Yeast on n-Paraffin Substrate" (40 pp, 42 refs., 22 figs.) is a report by R. Seipenbush and H. Blenke on biological experiments with a new reactor type. Circulation and mass transfer is achieved with a pumped liquid jet in a column reactor with an internal draft tube.

Chapter 2, "Production of Extracellular Microbial Polysaccharids" (30 pp, 140 refs., 6 figs.) is a review of the literature written by G. W. Pace and R. C. Righelato. Since the authors are actually involved with the large scale production of these substances, the review covers a wide range of associated physical and microbial problems.

Chapter 3, "Use of Immobilized Lactase in Milk Systems" (18 pp, 71 refs., 5 tables) is a review of the literature written by T. Finocchiaro, N. F. Olson, and T. Richardson. This promising area of enzyme reactor application is presented concisely, using tables to summarize the literature.

Chapter 4, "Immobilized Enzymes in Analytical Chemistry" (141 pp, 149 refs., 11 figs.) is a review written by L. D. Bowers and P. W. Carr. This very active area of research can be divided into

enzyme electrode and enzyme reactor applications. The authors draw on examples from their research for illustration.

Each of these individual chapters would be valuable reading for someone working in the field.

Irving J. Dunn

**Handbuch der gefährlichen Güter**

Bearbeitet von G. Hommel. 4. Lieferung, Merkblätter 1–414. 1980. XI, 196 Vorspann, 16 Seiten Literaturnachweis, 894 Seiten Merkblätter. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Loseblattform in Plastikordner. DM 246,-.

Etwa 20000 chemische Stoffe werden heute auf allen Verkehrswegen verschoben. Viele davon könnten bei Transportschäden gefährliche Auswirkungen zeigen. Im Zeitalter der erhöhten Sicherheit und des starken Ökologiebewusstseins werden daher immer mehr Kommissionen eingesetzt, um genügend Informationen über Eigenschaften solcher Stoffe, deren Verhalten bei allfälligem Auslaufen und die dann nötigen Abwehr-, bzw. Schutzmassnahmen für Lebewesen und Umwelt zu vermitteln. Zunächst wurde eine einheitliche Etikettierung der Stoffnamen in Frachtbriefen und auf Schildern bei Fahrzeugen erreicht. Für die grossen Autotunnels (zuletzt auch für den Gotthard) konnten allgemein gültige Richtlinien für den Transport zulässiger Güter aufgestellt werden. Oberhalb vorgeschriebener Minimalmengen ist entweder Polizeischutz oder Fernsehüberwachung bei vorgeschriebener Durchfahrtszeit Bedingung. In der Schweiz wurden kürzlich Stützpunkts-Feuerwehren, die besonders ausgerüstet und trainiert sind, geschaffen. Sie können im Katastrophenfall von den Ortsfeuerwehren angefordert werden (z.B. Roche Sisseln für Fricktal). Chemiewerke halten regelmässig Katastrophenübungen ab mit integrierten Transportproblemen. Nachdem nun alle Chauffeure Notfallkurse absolviert haben, ist vorgesehen, sie per Funk zu Regiozentralen, statt zur Unternehmenszentrale zu verbinden.

Das Buch von Hommel ist bisher das einzige deutschsprachige Werk geblieben, das auf insgesamt 601 (Teil 1: 414, Teil 2: 187) Merkblättern detaillierte Eigenschaften gefährlicher chemischer Transportgüter und Verhaltensangaben bei Schadenfällen vermittelt. Es wird deshalb von Transports- und Sicherheitschefs chemischer Unternehmungen, von Polizei, Feuerwehren und Vergiftungszentralen zu Rate gezogen (Tel.-Nr. der ZH-Zentrale ist immer noch falsch angegeben)\*. Von den neu vorliegenden Merkblättern sind Nr. 1–212 zum 2. und Nr. 213–414 zum 1. Male überarbeitet und z.T. mit weiteren Angaben versehen worden. Organische Stoffe wurden neu mit der Computer Line Notation von Wiswesser beschrieben. Bei 52 fehlt noch diese Bezeichnung. Auch 39 gelbe UN-Nr. (für Fahrzeugschild) müssen noch kreiert werden. Eine Anzahl UN-Nr. sind zwar in den Merkblättern aufgeführt, fehlen aber im gelben Register (z.B. Nr. 2065). Neu wurde der Londoner Feuerwehrcode Hazchem eingetragen, aber auch hier sind 75 Blätter ohne diese Angabe. Der allgemeine Teil ist von 99 auf 157 Seiten erweitert worden. Der Rezensent hat den Eindruck, dass sich hier und z.T. auch in den Merkblättern eine Perfektionierung auf Kosten der raschen Übersichtlichkeit breit macht (z.B. 246: Kampfstoff, 247: Vernebelungsmittel im 2. Weltkrieg; Mitteilung von Vergiftungszentren in anderen Erdteilen als Europa). Nicht umsonst wird gegenwärtig in Kommissionen die Möglichkeit diskutiert, Stoffgruppen (z.B. mit analogem Brandverhalten) zu bilden. Der nicht mehr sofort auffindbare Hinweis – Gefahrendiamant sollte im Deckelinneren gedruckt werden. Insgesamt kann der Hommel als gut fundiertes Unterlagematerial empfohlen werden.

\* Richtig: 01/251 51 51

E. Schreiner

**Messen, Steuern und Regeln in der chemischen Technik**

Band 1: Betriebsmesstechnik I. Messung von Zustandsgrössen, Stoffmengen und Hilfsgrössen. Von J. Hengstenberg et al., 1980. 686 Abb. in 822 Teilbildern, 67 Tab. XVIII + 788 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis DM 298,-.

Das weit herum bekannte und geschätzte Standardwerk ist nun nach einem Unterbruch von 16 Jahren in neuer Auflage erschienen. Gegenüber der 2. Auflage von 1964 ist die 3. Auflage in 5 Bände unterteilt worden.

Der vorliegende 1. Band behandelt die Betriebsmessverfahren für die «klassischen» Prozessgrößen Temperatur, Druck, Durchfluss, Volumen und Stand sowie die Wäge- und Dosierverfahren. Kürzere Beiträge orientieren über die Messung von «Hilfsgrößen» wie Dicke, Drehzahl, Schwingungen und Schall. Am Schluss ist ein allgemeines Kapitel über Messumformer und Signalverarbeitung angefügt.

Der Umfang der behandelten Themen hat gegenüber der 2. Auflage um ca. 50% zugenommen. Die Behandlung von heute in der betrieblichen Messtechnik kaum mehr verwendeten Verfahren (wie z. B. Flüssigkeitsdruckmesser) hätte zugunsten einer ausführlicheren Behandlung von neueren Verfahren (wie z. B. Temperaturmessung mit Thermistoren) gestrafft werden können. Im Hinblick auf die später folgende Messwertverarbeitung scheint auch die Behandlung der Messumformer eher knapp.

Das Buch kann nach wie vor als Fundgrube für den in der betrieblichen Praxis stehenden Ingenieur betrachtet werden und wird deshalb als Nachschlagewerk wärmstens empfohlen.

M. Steiner

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sc, Y, La-Lu Seltenerdelemente, A 3: Y, La und Lanthanide: Kosmochemie. Hauptredakteur: I. Kubach. 1980. 14 Fig. XIV, 180 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Preis gebunden: DM 421,-.

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Auflage. Sc, Y, La-Lu Rare Earth Elements, Part D 1, Editors: T. Moeller, E. Schleitzer-Rust. 1980. 16 ills, 130 tab. XIV + 256 pages. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Price: cloth DM 587,-.

In der Systemnummer «Seltenerdelemente» ist der Teil A dem Vorkommen und Verhalten der Elemente gewidmet. Die Teile A 2 und A 4 sind bereits erschienen. Im Teil D – vorgesehen sind 3 Bände – sollen die Koordinationsverbindungen beschrieben werden.

Der vorliegende Band A 3 hat die Kosmochemie von Yttrium, Lanthan und den Lanthaniden zum Inhalt. Das Vorkommen der Elemente in Stern- und Sonnenspektren, sowie in Meteoriten, Tektiten und auf dem Mond wird behandelt. Im umfangreichsten Kapitel «Yttrium und die Seltenerdelemente auf dem Mond» fällt die Dominanz der verschiedenen Proc. Lunar Sci. Conf., Houston, Tex. im Literaturverzeichnis auf. Ausgewertet ist die Literatur bis 1979. Der Band D 1 ist von zwei Lanthanid-Komplex-Chemikern in englischer Sprache verfasst worden. Er beginnt mit einem kurzen allgemeinen Überblick über die Komplexchemie des Scandiums, Yttriums und der Lanthaniden. In den folgenden Kapiteln sind die Komplexe nach Donoratomen klassifiziert. Kapitel 2 ist Stickstoff-Donor-Liganden gewidmet, während im Kapitel 3 Komplexe mit Liganden behandelt werden, welche sowohl Stickstoff- wie Sauerstoff-Donoratome besitzen. Abgeschlossen wird der Band durch ein Formelregister aller beschriebenen Liganden. Laut Vorwort soll die Beschreibung von Lanthanidkomplexen mit Sauerstoff- und andern Donoratomen in den Bänden D 2/3 fortgeführt werden. Die Literatur ist bis Ende 1977 ausgewertet.

H. Güdel

### Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen

Von Otto Brümmer et al. 1980. 432 Seiten + 220 Abb. Verlag Friedr. Vieweg + Sohn, Braunschweig/Wiesbaden. Preis DM 86,-.

Diese Lizenzausgabe für den Westen des VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften (Berlin 1979) unternimmt den Versuch, die eingessenen und die neueren Untersuchungsmethoden für feste Oberflächen auf einem engen Raum vorzustellen. Hierzu haben 27 Autoren in 20 Kapiteln beigetragen, wobei durch die Nachträge bei der Korrektur die Literatur bis 1978 nachgeführt werden konnte. Jedes Kapitel ist in die Abschnitte 1. Grundprinzip, 2. Theoretische Grundlagen, 3. Experimentelle Technik, 4. Anwendungen unterteilt, so dass das Gesamtwerk einen einheitlichen Aufbau aufweist, was die Lektüre erleichtert. Ausserdem wird es dem Anfänger erleichtert, sich auf schnellstem Wege mit einer bestimmten Methode zu befassen; vertiefte Kenntnisse muss er dann den angefügten Originalzitaten bzw. ausführlicheren Monographien entnehmen. Das Buch beginnt mit Röntgenbeugung, Röntgentopographie, Röntgenfluoreszenzanalyse und der Elektronen-Mikrosonde, also lauter bekannteren Methoden. Darauf folgt ein Kapitel «Hochauflösende Röntgenspektroskopie». Die ioneninduzierte Röntgenstrahlung (die Ionen-Mikrosonde) gehört auch schon zu den seit einiger Zeit bekannten Methoden, und ebenso die Beugung schneller sowie langsamer Elektronen. Je ein Kapitel beschreibt diese drei Gebiete. Durchstrahlungs- und Oberflächenmikroskopie schliessen sich mit je einem Kapitel an, worauf Feldemissionsmikroskopie folgt. Etwas neueren Datums ist die Energieverlust-Elektronenspektroskopie, jedenfalls in bezug auf die Zugänglichkeit in kommerziellen Elektronenmikroskopen. Die anschliessenden Kapitel über Auger-Elektronenspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie führen diese sich in rascher Verbreitung befindlichen Sachgebiete vor. Je ein Kapitel über ioneninduzierte Elektronenemission, Ionenreflexionspektroskopie, Ionometrie und Sekundärelektronen-Massenspektroskopie sowie elektronenstimulierte Ionen-desorption behandeln neuste Gebiete, von denen bereits einige sehr wichtige Beiträge zur Kenntnis der Oberflächen stammen und die noch mehr erwarten lassen. Abschliessend werden Rechnersteuerung, Datenerfassung und Auswertung besprochen. – Diese blosse Aufzählung der Kapitel lässt erahnen, wieviel Material in den ca. 400 Textseiten enthalten ist. Kein einzelner Wissenschaftler kann in diesen verschiedensten Techniken gleichermaßen bewandert sein, weshalb eben 27 Autoren nötig werden. Nützlich erscheint, dies alles in nur 400 Seiten komprimiert zu haben. Die Ausstattung des Buchs ist ausgezeichnet, der Schriftsatz ist leicht lesbar, und der Preis kann als angemessen bezeichnet werden. Das Buch kann man empfehlen.

R. Giovanoli

### Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Herausgegeben vom Gmelin Institut für Anorganische Chemie. 8. Aufl. B-Boron Compounds. 1. Ergänzungsband: Boron and Rare Gases, Hydrogen and Oxygen. Bearb. R. J. Meyer et al. 1980. 68 ills., 74 tab., XVI + 317 p. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York. Geb. DM 780,-.

Im Rahmen des Ergänzungswerkes des Gmelin Handbuchs sind seit 1974 nicht weniger als zwanzig Bände «Borverbindungen» publiziert worden. Bei den ersten Bänden war die Literatur bis etwa 1972 ausgewertet worden und bei den letzten bis Ende 1976. Im Sinne einer Aktualisierung soll nun das in den zwanzig Bänden enthaltene Material auf den Literaturstand von Ende 1977 gebracht werden. Dazu dient der sogenannte «1. Ergänzungsband», der gemäss Vorwort drei Bände umfassen wird. Wegen der Bezeichnungsschwierigkeiten sei jedem Benutzer empfohlen, sich über die Struktur der Stoffpräsentation genau zu informieren. Der vorliegende erste Band des «1. Ergänzungsbandes» zu den Bänden «Borverbindungen» des Ergänzungswerkes enthält die folgenden Kapitel: Das System Bor-Edelgase (deutsch). Das System Bor-Wasserstoff (englisch). Das System Bor-Sauerstoff (deutsch). Die Stoffeinteilung folgt somit dem gewohnten Gmelin Prinzip. Die Literaturzitate beziehen sich zu über 90% auf Arbeiten, die in den Siebzigerjahren publiziert wurden. Einzelne Referenzen sind älter.

H. Güdel

# Industrie, Wirtschaft, Berichte, Informationen

## Laboratoriums- und Apparatechnik

### GC/MS-Technik mit ACE Methode

Heute ist es in der MS-Analytik üblich, routinemässig CI- (Chemische Ionisation)- und EI- (Elektronenstoss)-Spektrern der zu untersuchenden Substanzen aufzunehmen, sei es zur Aufklärung oder zur Bestätigung des bereits identifizierten EI-Spektrums. Zur Ergänzung der CI- und EI-Spektren müssen dafür zwei Analysen durchgeführt werden.

Mit der neuen und nur am Kratos-Massenspektrometer durchführbaren Methode ACE (Alternierender CI/EI-Scan) ist es jetzt möglich, EI- und CI-Spektren in einer Analyse quasi gleichzeitig zu erzeugen. Besondere Bedeutung gewinnt diese Methode bei der Analyse von langen Gaschromatogrammen. Neben der Halbierung der zur Analyse notwendigen Substanzmenge ist sicherlich der erzielte Zeitgewinn von grösserer Bedeutung, besonders bei der routinemässig eingesetzten GC/MS-Technik.

Die ACE-Methode basiert auf der rein elektronischen Umschaltung zwischen chemischer- und Elektronenstossionisation.

Resultierend aus der Optimierung des Ionenquellenleitwertes kann einerseits der hohe Quellendruck für CI (1 Torr), andererseits ein schnelles Abpumpen des Reaktantgases ohne mechanische Umschaltung von z. B. Ionenaustrittsöffnung und Elektreneintrittsöffnung erzielt werden.

Ein Hochleistungs-Pumpsystem an der Ionenquelle sowie spezielle Pumpleitungen zum Reaktantgas-Einlasssystem ermöglichen die Betriebsartenumschaltung während der Rücksprungzeit des Trennmagneten.

Die Umschaltzeit zwischen beiden Betriebsarten beträgt weniger als 1 Sekunde. Der kontinuierlich alternierende Scan kann entweder vom Massenspektrometer selbst oder durch das Kratos-Datensystem DS 55 automatisch gesteuert werden. Entsprechende Software des DS 55 gewährleistet eine automatische Aquisition und Verarbeitung der quasi gleichzeitig aufgenommenen EI- und CI-Spektren.

Die Abbildung zeigt die Qualität der Spektren von einem typischen ACE-Scan.

Wegen der extrem schnellen CI/EI-Umschaltung ist die ACE-Methode gleichermaßen für die GC/MS-Analyse mit gepackten wie auch mit Kapillarsäulen einsetzbar.

Leserdienst 11

### Umweltanalytik im Femtogramm-bereich $10^{-15}$ g

Zur Lösung der vielfältigen Probleme in der Analytik bzw. speziell Umweltanalytik ist der Einsatz eines hochauflösenden und sehr empfindlichen Massenspektrometers angezeigt.

Für spezielle Anwendungen, bei denen eine extrem hohe Spezifität verlangt wird, ist das in Hochauflösung arbeitende Massenspektrometer mit einer Kapillarsäule zu koppeln. Die hohe Trennleistung der Kapillarsäule wird in idealer Weise durch die hohe Auflösung des Massenspektrometers ergänzt. Eine erhöhte Spezifität in der Massenfragmentographie ist die Folge, weil die Signale von fremden Substanzen wie Säulenbluten oder von einer biologischen Matrix gut von den nachzuweisenden Ionen getrennt sind.

Der Nachweis von Ionen verschiedener Elementzusammensetzungen aber gleicher nomineller Masse ist dadurch bis in den Femtogramm-bereich möglich ( $10^{-15}$  g) Strukturaufklärung durch Anwendung komplementärer Untersuchungsmethoden

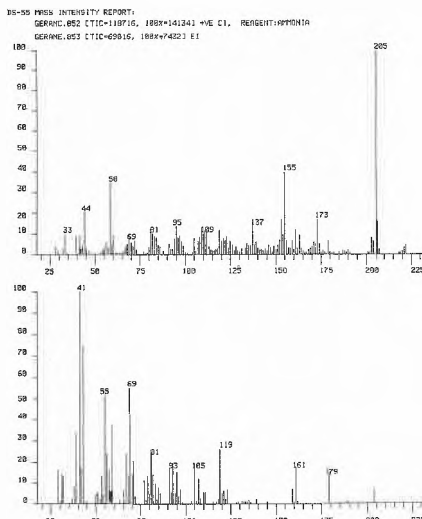


Abb. 1

wie Elektronenstossionisation, Chemische Ionisation und Felddesorption, aber auch Messungen metastabiler Übergänge, sowie exakte Massenbestimmungen durch das Peak-Matching-Verfahren oder mit dem Datensystem vervollständigen die universelle Einsetzbarkeit des Kratos-höchstaflösenden Massenspektrometers MS 50.

### Eigenschaften und Leistung des MS 50

Das MS 50 ist doppelfokussierendes, ultrahochauflösendes Massenspektrometer (Abb. 1) mit einem Auflösungsvermögen von 150000 (10% Tal Definition). Neben den einzigartigen Leistungsdaten zeichnet sich dieses Gerät durch eine besonders grosse Vielseitigkeit hinsichtlich seiner Anwendung aus und nimmt damit eine exponierte Stellung unter den kommerziell erhältlichen Massenspektrometern ein.

Abb. 2 zeigt die Ionenoptik des MS 50. Sie basiert auf der klassischen Nier-Johnson-Geometrie mit einem elektrischen und magnetischen Abwehrfeld von jeweils  $90^\circ$ . Das Ionenbündel erfährt also auf seinem Weg von der Ionenquelle zum Auffänger eine Ablenkung von  $180^\circ$ .

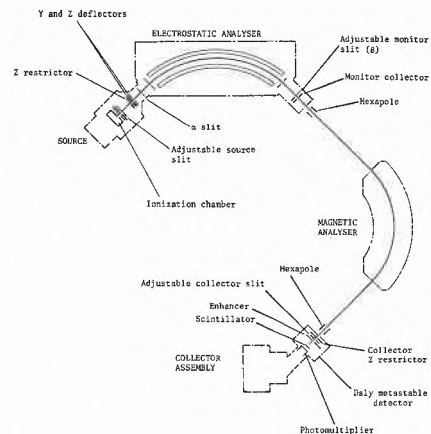


Abb. 2: Principle of Operation

Die wesentlichen Teile und Eigenschaften, die zur Leistung des Gerätes beitragen, sind eine extrem empfindliche Ionenquelle, die grossen Ablenkstrahlen vom elektrischen und magnetischen Ablenkfeld, die Hexapol-Linsen zur Erhöhung der Empfindlichkeit bei hohen Auflösungen sowie eine äusserst stabile Elektronik. Die Einführung von Hexapol-Linsen jeweils vor und hinter dem Magnetfeld erlaubt eine Korrektur der Bildkrümmung sowie eine Drehung und somit die Ausrichtung des Bildes auf den Austrittsspalt.

Die volle Höhe des Ionenbündels wird dadurch ausgenutzt.

Die Linsen verbessern also die Empfindlichkeit – besonders bei hohen Auflösungen – und gewährleisten darüber hinaus magnetische Scans bis einem Auflösungsvermögen von 80000.

Aus diesem Grunde ist das MS 50 ideal für Hochauflösungs-GC-Massenspektrometrie einschliesslich der Hochauflösungs-Massenfragmentographie – SID- oder MID-Technik genannt (Single Ion oder Multi Ion Detection) – einsetzbar. Als Beispiele der Hochauflösungsmassenfragmentographie aus der Umweltanalytik soll der Nachweis von TCDD (2, 3, 7, 8 Tetrachlordibenzo-p-dioxin) kurz beschrieben werden.

TCDD ist eine hochgiftige Substanz und tritt als Produkt bei der Herstellung von Chlorphenolen sowie in Verbrennungsprozessen auf. Bereits in extrem kleinen Konzentrationen im menschlichen Organismus werden schwer reparable Schäden hervorgerufen.

Aufgrund der hohen Toxizität forderte man zuverlässige Nachweismethoden für diese Verbindung bis herab in den Femtogrammbereich ( $10^{-15}$  g). Die Analyse von TCDD ist schwierig, da extrem geringe Mengen in der Gegenwart anderer chlorierter Umweltschadstoffe wie PCBs und DDE nachzuweisen sind, die Ionen gleicher nomineller Masse haben wie das Moleküllion von TCDD ( $m/e = 322$ ). Eine Überlagerung dieser sich beeinflussenden Ionen kann durch ein Auflösungsvermögen von 10000 des Massenspektrometers verhindert werden. Abb.3 zeigt die hohe Nachweisempfindlichkeit des MS 50 am Beispiel des TCDD. Die Messung wurde im Hochauflösungs-SID-Mode bei  $R = 10000$  auf der Masse  $m/e = 321,8936$  durchgeführt.

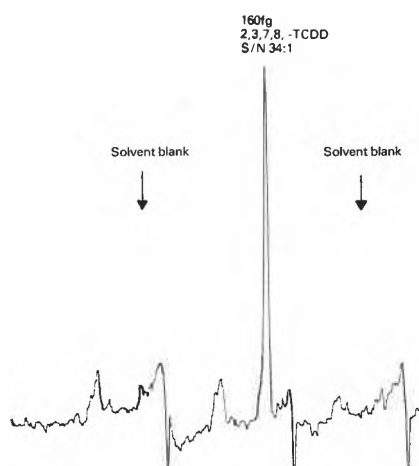


Abb. 3

Die Kopplung des Gaschromatographen Typ Carlo Erba 4161 erfolgte über einen einstufigen Glas-Jetseparator mit dem Massenspektrometer.

Zur Chromatographie der Substanz diente eine 2 m gepackte Säule mit einer 3% OV Belegung. Der Helium-Trägergasstrom betrug 30 ml/min.

Unter diesen Bedingungen ist eine Nachweisgrenze von 5 Femtogramm zu erwarten.

**Leserdienst 12**

### Neues Präzisions-Feuchte und Temperatur-Messgerät in Taschenformat

Rasche und genaue Messung und Kontrolle der Raumfeuchte und Raumtemperatur ist mit dem handlichen Präzisionsinstrument MIK-2000 von Novasina ein Vergnügen.



Electronic Hygrometer MIK-2000

Das sehr preiswerte Gerät lässt sich mit einer Hand bedienen, und zeigt die aktuelle Luftfeuchte und Temperatur direkt in % rel. Feuchte und °C innerhalb Sekunden an. Das ideale Gerät also für die Überwachung von Klimaanlage, Computerräumen, Laborräumen etc.

Novasina verwendet in diesem neuen Gerät die bewährte wartungsfreie Messzelle, die auch in stationären Anlagen eingesetzt wird. Sollte jemand am Messergebnis zweifeln, kann der MIK-2000 jederzeit mit einer mitgelieferten Feuchtequelle (54,4 %/20°C) kontrolliert und wenn notwendig, nachgecheckt werden.

Für Messungen in Kanälen ist ein Verlängerungsrohr als Zubehör erhältlich.

Im weiteren ist ein Messgeber für Mauerwerk-Messungen an dieses preiswerte Präzisionsinstrument anschliessbar.

#### Technische Daten:

Anzeigebereich:	15... 95 % rF
Messbereich:	-10... +50° C
	20... 90 % rF
	-10... +50° C
Reproduzierbarkeit:	± 1% rF / ± 0,2° C

Genauigkeit – Feuchte:

± 1% rF bei Zimmertemperatur und mittlerer Feuchte  
± 2% rF über gesamten Messbereich

Genauigkeit – Temperatur:

± 0,7° C über gesamten Messbereich

Das Messgerät wird mit Tragkoffer und Kontrollzubehör geliefert, sozusagen als Mess- und Eichlabor in Taschenformat.

**Leserdienst 13**

### 60 kg auf 1 g genau wägen

Die bisher im Mettler Programm übliche Maximallast von 30 kg verdoppelt die neue vollelektronische Waagenausführung PK 60: Bis 60 Kilo bestimmt sie auf 1 Gramm. Die Modellvielfalt der schweren Industriewaagen mit einer Tragkraft von 30 kg und abrufbarem Feinbereich aufs Zehntelgramm (PK 36), bzw. 16 kg auf 0,1 g (PK 16) ist somit der allgemeinen Nachfrage entsprechend gewachsen. Dem Anwender in Produktion oder Lager ist der vierstufig verstellbare Messzyklus willkommen, der Wägen selbst auf einem instabilen Rollwagen noch ermöglicht. Gefässe tariert der Benutzer durch Tastendruck aus. Die neuartige Einwägelhilfe Mettler DeltaDisplay lässt die Anzeige beim Grobeinfüllen (unabhängig vom gewählten Messzyklus) sofort reagieren und löscht als optische Erleichterung die letzte Stelle des Wägeresultates; beim feinen Dosieren hingegen schaltet sich die letzte Dezimale automatisch wieder zu. Die mit einem robusten



Gehäuse und Stoss-Sicherungen versehene Waage besitzt auch einen Datenausgang für den Anschluss eines Druckers oder anderer Datennnehmer.

**Leserdienst 14**

**Neues rechnendes IR-Spektral-photometer, Microlab™ 252 CMX, von Beckman**

In konsequenter Weiterführung der Linie der mikroprozessorgesteuerten IR-Spektralphotometer, der MX-Serie, stellt Beckman Instruments das Modell Microlab™ 252 CMX vor, dessen Arbeitsbereich auf 4000–250 Wellenzahlen erweitert wurde und bei dem für die Kommunikation des Anwenders mit dem Gerät ein Bildschirm als Zusatz eingeführt wurde. Es ist für die Durchführung von automatischen qualitativen und quantitativen Analysen geschaffen worden. Durch besondere Bedienungs-freundlichkeit gekennzeichnet, erleichtert es dem Anwender, gute Analyseergebnisse zu erzielen. Zur Kommunikation des Anwenders mit dem Gerät stehen jetzt vier Möglichkeiten zur Verfügung.



1. Ein Flachbettsschreiber zur Registrierung der Spektren.
2. Die Digitalanzeige zur ständigen Beobachtung von Wellenzahl und % T.
3. Der Drucker zum Ausdruck des Dialogs zwischen Anwender und Gerät sowie zum Ausdruck einer kompletten Dokumentation der Arbeitsparameter und Analyseergebnisse.
4. Der Bildschirm zur schnellen Anzeige des Dialogs. Hierbei kann der Betrieb par-

allel zum Drucker erfolgen sowie zum Abruf von gespeicherten Spektren. Die Spektren können hierbei über den gesamten Bildschirm einzeln oder überlagert dargestellt werden. Es kann aber auch eine Teilung des Bildfeldes erfolgen, so dass zwei Spektren untereinander abgebildet werden.

Diese 4 Kommunikationsarten geben dem Anwender einen ständigen Überblick über den Ablauf und den Zustand der vollautomatischen Funktionen, denn durch die Programmierung der spektralen Betriebsparameter wird ein vollautomatischer Betrieb gewährleistet.

Für die quantitative Auswertung von Mehrkomponenten-Analysen (maximal 6 Komponenten) steht eine komplette Software zur Verfügung, welche die Festlegung der Analysenbanden, Messung und Berechnung der Netto-Extinktion, Bildung der Kalibrationsmatrizen und die Berechnung der Komponenten-Konzentration erlaubt. Die entscheidende Arbeiterleichterung in der Bedienung des Gerätes, und zwar in der fehlerfreien Bedienung, bei der Durchführung von quantitativen und qualitativen Analysen wird durch den Einsatz der Compusets erreicht. Es handelt sich hierbei um vorprogrammierte Einschub-Module, welche die Bedienung des Gerätes zur Durchführung einer Analyse auf einige wenige Tastendrucke reduzieren.

Leserdienst 16

**UV/VIS-Zweistrahlspektrometer 551 S**

Mit dem UV/VIS-Spektrophotometer 551 S bietet Perkin-Elmer ein neues registrierendes Gerät mit moderner Mikrocomputer-elektronik an, dessen Optik auf den bewährten Spektrophotometern 550 A und S aufbaut, und das zusätzlich für einen erweiterten Anwendungsbereich, höhere Genauigkeit und Präzision der Wellenlänge sowie für noch einfachere Bedienbarkeit ausgelegt ist.

Das Spektrophotometer 551 S ist sowohl für Serienmessungen bei fester Wellenlänge als auch zum anspruchsvollen Registrieren von Spektren bestimmt. Besondere Eigenschaften dieses Gerätes sind die Zweistrahloptik, Gittermonochromator von 195 bis 900 nm, vier umschaltbare Festspalte mit 0,4; 1; 2 und 4 nm spektraler Spaltbreite, automatische Lichtquellen- und Filterumschaltung, % Transmissions-, Extinktions- und Konzentrationskala.

Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt durch einfaches Eintippen des Zahlenwertes. Wellenlänge und photometrischer Wert sind auf zwei grossformatigen Digitalanzeigen ablesbar. Nullabgleich und Konzentrationseichung erfolgen automatisch auf Tastendruck. Bei kinetischen Bestimmungen wird die Reaktionsrate direkt angezeigt und automatisch auf Linearität geprüft. Bei Enzymbestimmungen erfolgt die Berechnung der Aktivität direkt in internationalen Einheiten.



Zum Registrieren von Spektren ist das 551 S mit einem mikrocomputergesteuerten Wellenlängenvorschub in fünf Geschwindigkeiten ausgestattet. Die vielfältigen Messmöglichkeiten des 551 S werden noch ergänzt durch das Aufzeichnen von Derivativspektren der 1. und 2. Ableitung, die Steuerung des Papiervorschubs und der Ordinatenskala des Schreibers vom Photometer, die Vorwahl des Registrierbereichs und der Zeitkonstanten und der Korrektur der Null-Extinktionslinie auf  $\pm 0,001 E$  genau. Für das Spektrophotometer 551 S steht ein ganzer «Zubehörpark» zur Verfügung: Angefangen von verschiedenen Küvettenhaltern, Küvettenwechslern und Trichter-küvetten verschiedener Schichttiefen über automatische Probeneingabesysteme bis hin zur Integrationskugel für Farbmessungen.

Leserdienst 17

**Der Vakuum-Konstanthalter Büchi-165**

Der Büchi-Vakuumkonstanthalter regelt das Vakuum im Bereich von 1000–1 mbar und kompensiert Schwankungen des Atmosphärendruckes automatisch. Das gewünschte Vakuum wird mit einer Genauigkeit von  $\pm 1 \%$  konstant gehalten.

Mit dem B-165 können optimale Destillationsbedingungen vorgewählt und konstant gehalten werden. Die maximale Kondensation der Lösungsmittel führt zu minimaler Umweltbelastung und schützt die Vakuumpumpe.

Das Gerät ermöglicht auch das kontrollierte Trocknen von Substanzen, um Schaumbildung oder Verkrusten zu verhindern. Beim Betrieb mit Wasserstrahlpumpen werden Wassereinsparungen bis zu 95% erzielt.

Die Bedienung des B-165 ist äusserst einfach. Das Gerät ermöglicht die Wahl von zwei Vakuumbereichen (0-200 mbar und



**Die beste Mischung**  
**MIRAP-Dissolver/**  
**Rührwerke**  
**für alle Industrien**

**CHEMIECOLOR HKE**  
 Abt. Maschinen Tel. 01-715 21 21  
 Seestr. 42 Telex 52 194 cckil ch  
 8802 Kilchberg

Leserdienst 15

200–1000 mbar) und der Hysterese von 1% bzw. 10%. Für den Einsatz mit Wasserstrahlpumpen wird als Zubehör eine Wasserstrahlpumpen-Einheit mit Magnetventilen angeboten.

**Leserdienst 27**

### Tablettenzerfallbarkeit

Das kompakt gebaute bedienungsfreundliche Gerät dient zur Prüfung der Zerfallbarkeit von Tabletten etc. nach den Vorschriften von USP und Europ. Pharm. Die durchdachte Konstruktion entspricht den neuesten Erkenntnissen und Wünschen des Benützers: Die elektronisch gesteuerte Thermostatisierung und die Umwälzpumpe befinden sich im Innern des Gerätes. Die Ansaug- und Auslaufrohre können hochgeschwenkt werden, so dass die Plexiglaswanne jederzeit wegnnehmbar ist. Jede Hubeinheit kann einzeln in oder ausser Betrieb gesetzt werden. Besonderer Wert wurde auf die exakte und spielfreie Führung gelegt. Zudem ist jegliches Schlingern der Körbe ausgeschlossen. Nicht zuletzt darf auf die ansprechende Form- und Farbgebung dieses modernen und betriebssicheren Apparates hingewiesen werden. (Schweizer Fabrikat!)

**Leserdienst 28**

### Neue mikroprozessorgesteuerte, modulare Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographen mit Bildschirm-Kontroller von Beckman

Beckman Instruments stellt zwei neue Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographen Modelle 324 und 334, vor. Sie bestehen aus Einzelmodulen, die entsprechend der jeweiligen Problemstellung zu optimalen Konfigurationen zusammengefügt werden können.

Die Systemsteuerung erfolgt mit Hilfe des neuartigen Bildschirm-Kontrollers. Dieser ist mit einem einzigartigen «Multifield-Display» ausgestattet. Er gewährleistet leichte Bedienbarkeit und einfachste Methodenentwicklung.

Mit einer zusätzlichen, anschliessbaren Digitalkassettenstation können komplette Programmbibliotheken erstellt werden. Dadurch kann fehlerfreies Arbeiten, verbunden mit kürzesten Systemprogrammierzeiten, erreicht werden. Beide Systeme garantieren absolut konstante, pulsationsfreie Lösungsmittelförderung und können entweder isokratisch oder im Gradientenbetrieb (binär und ternär) eingesetzt werden.



Jedes Modul ist für sich allein betriebsfähig und auch mit Geräten anderer Hersteller kombinierbar. Konfigurationen von der einfachsten isokratischen bis hin zur vollautomatischen Anlage können mit den gleichen Bausteinen erstellt werden.

Das Modell 324 liefert einen maximalen Arbeitsdruck von 700 bar, das Modell 334 einen Druck von 420 bar. Die Komplettsysteme werden mit Probenschleifen-Spritzenventil, dynamischer Mischkammer, Hochleistungs-Trennsäule Utrasphere™, UV/Sichtbar-Filterphotometer und allen zum Betrieb notwendigen Verbindungen und Anschlüssen geliefert.

**Leserdienst 29**

### Precisa-Präzisionswaagen

Precisa-Präzisionswaagen dürfen heute sicher ohne Übertreibung mit zu den qualitativ Besten und auch preislich interessantesten gezählt werden. Dank konsequenter Anwendung von neuester Mikroprozessortechnologie können die Waagen in verschiedenen Ausführungen geliefert werden.



Eine integrierte Zählfunktion oder die Möglichkeit zur Ermittlung von Nettototalwerten sind nur zwei aus einer Reihe von vielen. Verfügbar sind ebenfalls Waagen in geeichter Ausführung dank welchen der Anwendungsbereich entscheidend erweitert werden konnte. Zwischen dem Wägebereich von 3500g und der Ablesbarkeit von 0,001g stehen mehrere Modelle zur Auswahl.

Hersteller dieser Präzisionswaagen ist die per 1.1.1980 neugegründete PAG Oerlikon AG in Zürich, welche aus der ehemaligen Precisa Rechenmaschinenfabrik hervorgegangen ist.

Für weitere Informationen oder eine unverbindliche Demonstration kontaktieren Sie den schweizerischen Generalvertreter Kontron AG, Bernerstrasse-Süd 169, 8048 Zürich.

**Leserdienst 30**

### Wasseraufbereitung in der Industrie: Lewatit Liftbett-Verfahren

Den hohen Anforderungen, die von der Industrie, insbesondere von Kraftwerken, an Wasseraufbereitungsanlagen mit Ionenaustauschern gestellt werden, kommt das neue Lewatit Liftbett-Verfahren entgegen.

Diese Entwicklung der Bayer AG, Leverkusen, zeichnet sich durch hohe Wirtschaftlichkeit und Betriebssicherheit aus, da die Kapazität bei starksauren und starkbasischen Harzen extrem hoch genutzt werden kann.

Das Lewatit Liftbett-Filter besteht aus zwei oder mehreren Kammern, die vorzugsweise gleichgross und übereinander angeordnet sind. Die Kammern sind durch flüssigkeitsdurchlässige Böden üblicher Konstruktion voneinander getrennt und mit dem gleichen Lewatit Ionenaustauscher-Typ bestückt. Durch «Liften» wird der Füllgrad der einzelnen Kammern je nach Bedarf einfach eingestellt.

Die besondere Anordnung der Filtereinheiten ermöglicht die nahezu vollständige Ausnutzung der Regeneriermittel. Der dadurch geringe Abwasseranfall macht das Verfahren besonders umweltfreundlich. Selbst bei häufigen Unterbrechungen bleibt die hohe Qualität des entsalzten Wassers oder der gereinigten Lösung bestehen. Problemloses Anfahren der Anlage und das Fehlen separater Spülbehälter sind weitere Vorteile des Lewatit Liftbett-Verfahrens, das u. a. auch zur Entfärbung von Zuckersaft oder zur Metallgewinnung eingesetzt werden kann.

**Leserdienst 31**

### UV/VIS-Zweistrahlspektrophotometer Lambda 3

Mit dem Lambda 3 stellte Perkin-Elmer zur Interkama ein neues registrierendes UV/VIS-Spektrophotometer vor, das dank seiner einfachen Bedienbarkeit und seines kompakten Aufbaus besonders für die Routine im robusten Laboreinsatz geeignet ist.

Besondere optische Eigenschaften zeichnen das Lambda 3 aus: Zweistrahlloptik, Monochromator mit holographischem Gitter für den Wellenlängenbereich von 190 bis 900 nm, konstante Auflösung 2 nm, automatische Lichtquellen- und Filterumschaltung. Extinktionsmessungen hoher Richtigkeit sind bis zu 3 Extinktionseinheiten möglich dank des niedrigen Streulichts von kleiner

als 0,05% ab 220 nm. Die automatische Untergrundkorrektur gestattet das Registrieren von Spektren selbst bei kleinen Proben-Konzentrationen mit hoher Ordinaten-Dehnung.



Die konsequent durchgeführte Mikrocomputersteuerung macht die Bedienung des Lambda 3 mit dem übersichtlichen Tastenfeld besonders einfach. Alle Messparameter lassen sich genau und irrtumsfrei einstellen. Mit einem Blick kann der jeweilige Betriebszustand des Gerätes erfasst werden. Wellenlänge und photometrische Werte erscheinen auf grossformatigen Digitalanzeigen. Nullstellung und Konzentrations-eichung erfolgen automatisch auf Tastendruck. Viele Bedienungselemente, die früher vom Benutzer besonders beachtet und eingestellt werden mussten, sind beim Lambda 3 dem Mikrocomputer übertragen: Der für die Stabilität eines Spektrophotometers wichtige Transmissions-Nullpunkt wird bei jeder Chopperumdrehung automatisch überprüft und eingestellt. Ferner werden die Extinktionswerte digital aus der Transmission errechnet; eventuell ungenaue Potentiometereinstellungen für die Korrelation sind nicht mehr notwendig. Auch die entsprechende Zeitkonstante wird vom Mikrocomputer aufgrund der gewählten Registriereschwindigkeit automatisch eingestellt.

Mit dem Safe Memory, einem Speicher für die Einstellparameter, kann das Lambda 3 drei komplette Sätze Geräte-Einstellparameter einschliesslich der Untergrundkorrektur speichern. Die Programme bleiben auch gespeichert, wenn das Gerät abgeschaltet wird. Durch Druck auf eine eigene Taste stellt das Gerät die jeweiligen gewünschten vorprogrammierten Messbedingungen selbsttätig wieder ein. Dieses Zubehör macht das Arbeiten mit dem Lambda 3, vor allen Dingen bei Routine-messungen, schneller, einfacher und irrtumssicherer. Über den Infomate-Drucker können die Einstellparameter oder die photometrischen Werte zusammen mit der Wellenlänge und einer fortlaufenden Identifikationsnummer ausgedruckt werden.

**Leserdienst 32**

### pH-Redox-Messung

Das PH-22 Messgerät ist für den stationären Einsatz im Labor, wie für Messungen im Felde geeignet.



Die 13 mm hohe Digitalanzeige ist sehr gut lesbar. Die Stromversorgung erfolgt durch Netzbetrieb oder durch die wartungsfreien NC-Batterien mit Ladekontrollanzeige. Zur Standardausrüstung gehören ferner: Schreiberanschluss, original *Ingold*-Elektroden sowie Stativ mit Stab und Elektrodenklammer und Pufferlösungen.

Durch das robuste Aluminiumgehäuse wird das Gerät bei externem Einsatz geschützt. Die äusserst preiswerte PH-22 Messeinrichtung wird in einem schlagfesten Kunststofftragkoffer geliefert.

**Leserdienst 33**

### Das «Kofferradio» pH-Meter von Radiometer

Für nur Fr. 680.- (inkl. Wust) erhalten Sie jetzt ein tragbares pH-Meter für den Einsatz in Laboratorien und Fabriken. Das tragbare Modell PHM 80 mit der digitalen Flüssigkristallanzeige lässt sich dank der modernsten Festkörperelektronik einfach regeln.



Gleiche Batterien wie in Ihrem Kofferradio (6 x 1,5 V) erlauben, dass Sie 800 Stunden ohne Batteriewechsel kontinuierlich messen können.

Der Preis von Fr. 680.- beinhaltet ebenfalls ein umfassendes Standardzubehör wie kombinierte Elektrode, Batterien, Elektroden-übergangsstecker, Puffer- und gesättigte KCL-Lösung.

Entsprechend tief sind auch die Preise der übrigen pH-Meter aus der Radiometer-Familie wie das PHM-82, das Standard-pH-Meter für das Routinelabor oder das PHM 84, das Hochpräzisions-pH-mV-pX-Meter für Forschungsarbeiten.

Verlangen Sie die Unterlagen mit:

**Leserdienst 34**

## Neue Firmenschriften

### Wägen, messen – aktuell zusammengefasst

Da sich elektronische Geräte rasch wandeln, fällt es dem Anwender oft schwer, den Überblick zu bewahren. Deshalb legt Mettler von Zeit zu Zeit eine Gesamtbroschüre vor, die der Standortsbestimmung beim Wägen, Zählen von Massenteilen, Kontrollieren, Titrieren und Messen thermischer Kennzahlen dienen soll. Grossformatige Bilder, kurze Textinhalte und übersichtlich gestaltete Tabellen zeigen dem Anwender, welche Leistungen er heute von der Elektronik erwarten darf.

**Leserdienst 35**

### Wacker bringt Neuauflage der Broschüre «Chlorierte Lösemittel»

Unter dem Titel «Chlorierte Lösemittel» bringt die Wacker-Chemie GmbH, München, die 5. Auflage ihres seit Jahren in der Praxis geschätzten Leitfadens neu heraus. Mit dieser Druckschrift wird der eingeschlagene Weg zur Aufklärung der Verbraucher im sicheren Einsatz chlorierter Lösemittel zielstrebig fortgesetzt. Chlorierte Lösemittel, seit Jahrzehnten hervorragende Fettlöser, werden weltweit verwendet.

Wer sich über den chemischen Aufbau, die physikalischen Daten und gewerblichen Anwendungsgebiete informieren will, wird in dieser nach dem neuesten Stand erhaltenen und ergänzten Broschüre erschöpfende Informationen finden. Betriebsleiter, Sicherheitsingenieure und Praktiker im Betrieb erhalten Hinweise für Sicherheit und Umweltschutz bei der Arbeit mit chlorierten Lösemitteln, die sicherheitstechnischen Daten und Angaben der gültigen Vorschriften. Tabellen, Spezifikationen und Prüfmethode vermitteln den notwendigen technischen Einblick. Besonders wichtig sind auch die Anschriftenlisten der Informations- und Hilfsstationen für Notfälle. Interessenten erhalten die Broschüre kostenlos.

**Leserdienst 36**

### Umweltgift-Lexikon

«Was Sie schon immer über Umweltchemikalien wissen wollten» heisst ein vom westdeutschen Innenministerium herausgegebenes Taschenbuch. Mit 400 Stichworten von Arsen bis Zinn enthält dieses Umweltgift-Lexikon alles Wissenswerte über die im Haushalt, in der Industrie usw. gebräuchlichen Chemikalien, über die durch sie drohenden Gefahren, über Gegengifte und Gegenmassnahmen, über Gesetzgebung und Selbstschutz.

Auf Anforderung erfolgt kostenlose Lieferung des Taschenbuchs durch das «Referat

für Öffentlichkeitsarbeit» beim Bundesminister des Innern, Postfach, D-5300 Bonn 1.

**Leserdienst 44**

### Broschüre über Silbernitrat

Der Geschäftsbereich Edelmetall-Handel und -Scheidung der *Degussa*, Frankfurt am

Main, hat eine Broschüre (12 Druckseiten, 20 × 26 cm) über Silbernitrat herausgebracht. Darin werden zunächst die chemischen Eigenschaften dieser wichtigen Silberverbindung beschrieben und ihre physikalischen Daten zusammenfassend vorgestellt. Nach einer kurzen Abhandlung über die Herstellung von Silbernitrat folgen die Spezifikationen der *Degussa*-Qualität-

ten, Angaben über Lieferformen und Verpackung sowie Hinweise für Handhabung, Lagerung und Transport. Ein abschließendes Kapitel befasst sich mit den verschiedenen Anwendungsgebieten. Im Anhang der Broschüre wird der Leser auf die Möglichkeit der Silberrückgewinnung aus Abfällen hingewiesen. Erhältlich mit:

**Leserdienst 45**

## Chemie Wirtschaft

### Hoechst-Pharma informiert über die Perspektiven der 80er Jahre

«Die Ziele, die wir uns setzen, sind nicht nur die ständige Verbesserung der schon vorhandenen Produkte, sondern vor allem die Entwicklung neuer, interessanter Präparate, die einen medizinischen Fortschritt bedeuten.» Dies betonte Dr. *Wolfgang von Pölnitz* zum Auftakt der ganztägigen Pharma-Presskonferenz von Hoechst, unter dem Motto «Forschen – Helfen – Heilen», zu der mehr als 100 Journalisten aus dem In- und Ausland gekommen waren. Von Pölnitz konnte interessante Beispiele für Ergebnisse der Pharma-Forschung von Hoechst aus jüngster Zeit nennen: ein neues Antirheumatikum, ein Diuretikum, ein Herz-Kreislaufmittel, ein neuer Beta-blocker und das völlig neuartige Antibiotikum Claforan, das sich durch ein ausserordentlich breites Wirkungsspektrum und hohe Wirksamkeit auszeichnet. Darüberhinaus seien bisher keine Resistenzen gegen Claforan festgestellt worden. Von Pölnitz liess allerdings keinen Zweifel daran, dass für medizinischen Fortschritt ein hoher Preis zu zahlen ist: Allein für die Entwicklung dieses Präparates musste Hoechst rund 100 Millionen Mark aufwenden.

Grosse Hoffnungen setzt Hoechst aber auch auf ein völlig neues Arbeitsgebiet: das Genetic Engineering. Mit hohem personellen und finanziellen Aufwand wird daran gearbeitet, durch Genveränderungen an bestimmten Bakterien interessante und wichtige pharmazeutische Wirkstoffe in Mengen erzeugen zu können, wie es mit konventionellen Methoden bisher nicht möglich ist. Derzeitige Schwerpunkte der Hoechst Forschung auf diesem Gebiet: das Human-Insulin und die Interferone.

Wie intensiv sich Hoechst mit der Suche nach neuen Arzneimitteln beschäftigt, belegte von Pölnitz unter anderem mit diesen Zahlen: weltweit sind für das Frankfurter Pharma-Unternehmen fast 4000 Forscher und wissenschaftliche Mitarbeiter tätig. Die Pharmaforschung konzentriert sich jedoch nicht nur im Stammwerk. Auch in Laboratorien in USA, Grossbritannien, Japan, Indien, Brasilien und Ägypten wird auf ausgewählten Fachgebieten intensiv geforscht. In den letzten zehn Jahren hat Hoechst für die Verbesserung und Neuentwicklung von Präparaten insgesamt 3,2 Milliarden Mark

aufgewendet. Allein in diesem Jahr werden es mehr als 500 Millionen Mark sein.

Die hohe Anstrengung auf dem Forschungsgebiet hat Hoechst inzwischen zu einem der wichtigsten Hersteller von Arzneimitteln in der Welt gemacht. Das Sortiment umfasst rund 1100 Präparate, darunter 700 für diagnostische Zwecke. Damit wird das Unternehmen in diesem Jahr weltweit einen Umsatz von schätzungsweise 4,8 Milliarden Mark erzielen.

Die Frage, ob mit einer solchen Vielzahl von Medikamenten, die ja noch durch die Präparate anderer Hersteller ergänzt würden, bereits die Grenze des Notwendigen erreicht sei, wurde von mehreren Hoechst-Referenten nachdrücklich verneint. Vielmehr stünden heute trotz intensiver Anstrengungen für die meisten Erkrankungen noch keine wirkungsvollen Arzneimittel zur Verfügung. Bei einer Vielzahl von Krankheiten könne man medikamentös wenig oder gar nichts tun. Bei anderen könne man nur Auswirkungen lindern, ohne jedoch ursächlich zu helfen.

Die Aufgaben für ein forschendes Pharma-Unternehmen wie Hoechst sind deshalb nicht weniger geworden, sondern deutlich gewachsen. Man denke nur an das grosse Gebiet der tropischen Krankheiten, an denen viele Millionen Menschen leiden, und für die es vielfach noch nicht einmal einen vorbeugenden Impfschutz gibt. Aber auch bei zahlreichen Krankheiten in den sogenannten hochindustrialisierten Ländern fehlt es an wirkungsvollen Arzneimitteln.

In Referaten und in der Diskussion mit den Journalisten schilderten Vertreter des Pharma-Bereiches von Hoechst verschiedene Aspekte der aktuellen Pharma-Situation. Es wurden Probleme aus dem wirtschafts- und gesellschafts-politischen Umfeld genauso angesprochen wie die vielfältigen Aufgaben, die sich aus den internationalen Aktivitäten von Hoechst auf dem Pharma-Gebiet ergeben. Es wurde aber auch sichtbar, welche Trends sich auf dem Pharmagebiet für die Entwicklung der nächsten 20 Jahre heute abzeichnen.

Breiten Raum nahm auch die Diskussion um ein Präparat ein, das zur Zeit im Zentrum widersprüchlicher Aussagen der wissenschaftlichen Welt steht: das Interferon. Hier betonte Dr. *Hilfenhaus* für die Hoechst AG, dass er die sensationelle Berichterstat-

tung über dieses Mittel sehr bedauere, weil damit viele falsche Hoffnungen geweckt würden. Es gebe zur Zeit viel zu geringe Mengen für ausführliche Versuche insbesondere auf dem Gebiet der Krebsbekämpfung, aber auch die Wirkung gegen virale Krankheitserreger zu prüfen.

Erstes Ziel muss deshalb sein, Interferon in grösseren Mengen zur Verfügung zu stellen, um seine Wirkungsweise voll enträtseln und seine mögliche Verwendung als Medikament genau erforschen zu können. Allerdings werde die noch geraume Zeit in Anspruch nehmen, wobei kein Mensch mit Sicherheit sagen könne, ob man letztlich Erfolg haben werde. Die bisherigen Versuchsergebnisse seien aber so erfolgversprechend, dass die Arbeiten auf diesem Gebiet deutlich intensiviert wurden.

Und dieses Fazit zog Dr. *Hans-Georg Gareis*, Bereichsleiter Pharma der Hoechst AG, zum Abschluss der vielstündigen Pressekonferenz, die in ihrer umfassenden Darstellung und ungeschminkten Ansprache der Probleme in Deutschland immer noch die Ausnahme von der Regel ist: «Hoechst beschäftigt weltweit 36000 Mitarbeiter auf dem Pharmagebiet. Sie werden auch künftig einen entscheidenden Beitrag zur Bekämpfung von Krankheiten leisten, wobei die Prophylaxe und die frühzeitige Erkennung von Krankheiten eine immer grössere Rolle spielen werden.»

### 30 Jahre Fonds der Chemischen Industrie in der Bundesrepublik Deutschland

Über 160 Millionen für Forschung, Nachwuchsförderung und Chemieunterricht.

Der Fonds der Chemischen Industrie beging am 6. November in Düsseldorf sein 30jähriges Bestehen mit einer Festveranstaltung und einer wissenschaftlichen Vortrags-tagung. Im Mittelpunkt standen ein Vortrag von Professor Dr. *Maier-Leibnitz*, München: «Wissenschaft in der Demokratie – Demokratie in der Wissenschaft» sowie eine Podiumsdiskussion zum Thema «Forschung und Dirigismus – der Forscher in der sozialen Verantwortung».

Der Fonds der Chemischen Industrie wurde 1950 mit dem Ziel gegründet, die Grundlagenforschung und Lehre an den Hoch-

schulen ideell und materiell zu fördern. Für diese Institution gab es weltweit kein Beispiel. Finanzielle Mittel wurden von Anfang an grundsätzlich ohne jede spezielle Auflage vergeben. In die Forschung flossen so von 1950 bis 1980 fast 90 Millionen DM, über die die geförderten Hochschullehrer im Rahmen ihrer wissenschaftlichen Arbeit frei verfügen konnten.

Anfangs war das erklärte Ziel des Fonds der schnelle Wiederaufbau der Grundlagenforschung und der qualifizierten Lehre an den Hochschulen und damit die Heranführung der deutschen chemischen Forschung an den Weltstandard bzw. an das Vorkriegsniveau. In den folgenden Jahren kamen dann weitere Aufgaben hinzu. So wurden im Lauf der Jahre für die Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses durch fast 5000 Stipendien über 35 Millionen zur Verfügung gestellt, für die Förderung des chemiewissenschaftlichen Literaturwesens fast 25 Millionen und für andere Zwecke, vor allem die Förderung des Chemieunterrichts an den weiterführenden Schulen, über 12,5 Millionen.

Insgesamt hat der Fonds auf diese Weise seit 1950 genau 161,8 Millionen DM aufgebracht, und zwar aus einer freiwilligen Umlage der Mitgliedsfirmen des Verbandes der Chemischen Industrie, die dafür 0,12‰ ihres Jahresumsatzes abführen.

Um die wissenschaftliche Neutralität und Unabhängigkeit des Fonds der Chemischen Industrie zu sichern, ist das Engere Kuratorium das gewissermassen die «Richtlinien der Politik» bestimmt, gleichgewichtig mit Forschungsleitern der chemischen Industrie und Hochschullehrern der Chemie besetzt, die jeweils auf drei Jahre gewählt werden.

Neben seinen vielfältigen Förderungsmaßnahmen hat sich der Fonds vor allem in den letzten zehn Jahren verstärkt weiteren Aufgaben zugewandt. Er nimmt laufend Stellung zu bildungs-, forschungs- und hochschulpolitischen Fragen, auch vor dem Hintergrund der Veränderungen am Arbeitsmarkt für Chemiker. Mit regelmässig fortgeführten statistischen Erhebungen schafft der Fonds verlässliche Grundlagen für diese Arbeiten. Neben seinen vielfältigen Publikationen seien die Dia-Serien für den Chemieunterricht an Gymnasien genannt, die als vorbildlich gelten und den entsprechenden Schulen unentgeltlich zur Verfügung gestellt werden.

VCI

### Schelde-Chemie-Anlagen bald fertig

Mehr Umweltschutz: Investitionsvolumen um 25% erhöht

Die ersten Anlagen des Bayer/Ciba-Geigy-Gemeinschaftsunternehmens «Schelde Chemie Brunsbüttel GmbH» nähern sich ihrer Fertigstellung. Ab Anfang 1981 sollen in rascher Folge die einzelnen Produktionsbetriebe anlaufen. Bis Mitte 1983 will man sämtliche Anlagen der ersten Ausbaustufe in Betrieb genommen haben.

Die Infrastruktur steht bereits weitgehend. Die ersten Gebäude (Verwaltung, Werkstatt, Versandlager mit Hochregallager) sind schon bezogen. Auch das Sozialgebäude mit Personalrestaurant und Umkleideräumen hat seinen Betrieb aufgenommen. Zur Zeit beginnen die Probelaufe für Teile der Versorgungs- und Entsorgungsbetriebe. Bis Ende 1980 werden bereits über 350 Mitarbeiter beschäftigt werden. Diese Zahl wird sich bis zum Abschluss der ersten Ausbaustufe auf mehr als 600 erhöhen. Nicht eingerechnet ist hier das Montage- und Inbetriebnahmepersonal. Das Investitionsvolumen für die Anlagen der ersten Ausbaustufe, in der vor allem Farbstoffzwischenprodukte («Buchstaben-säuren») hergestellt werden sollen, war ursprünglich auf 650 Mio DM veranschlagt worden. Inzwischen hat sich der auszubauende Betrag auf rund 800 Mio DM, also etwa um ein Viertel erhöht. Ein erheblicher Teil des Mehrbetrages entfällt auf zusätzliche Umweltschutz-Anlagen, wie z. B. den Bau eines zweiten Puffertanks zur Aufnahme ungereinigter Prozessabwässer sowie den Bau einer Säurerückgewinnungs- und Rückstandverbrennungsanlage für Dinitroanthrachinon.

Ausserdem mussten aufgrund verbesserter Projektierungsgrundlagen die Kostenschätzungen für die zuletzt zu realisierenden Projekte Diaminoanthrachinon und Dinitroanthrachinon heraufgesetzt werden. Und natürlich sind die Preise im Bausektor und bei den Apparateherstellern inzwischen weiter gestiegen.

EC

### Fünfundsiebzig Jahre pharmazeutische Qualitätskontrolle bei der Hoechst AG

Mit der Veröffentlichung der «Prüfungsverfahren für die pharmazeutischen Produkte der Farbwerke» durch Dr. Adolf Kircher im Jahre 1905 begann die Geschichte der Pharma-Qualitätskontrolle in Hoechst.

Aus einem «fast unzureichenden Arbeitsplatz» in den wissenschaftlichen Laboratorien ist im Laufe der 75 Jahre eine grosse Abteilung mit 253 Mitarbeitern, darunter 31 Apotheker, Biologen, Chemiker und Mediziner geworden. Ihnen stehen auf über 10000 m<sup>2</sup> Nutzfläche modernste Apparaturen und Analysengeräte aller Art zur Verfügung.

Schrieb Dr. Kircher in seinem Jahresbericht von 1908 noch stolz, es seien bereits von 1440 Hoechst Pharma-Produkten 707 quantitative Analysen gemacht worden, so hatte sich diese Zahl allein in der Gruppe Chemie 1979 auf 16551 geprüfte Chargen von Hoechst Arzneimitteln erhöht.

Daneben führte die Gruppe Mikrobiologie 50414 Untersuchungen auf Sterilität, Keimzahl und Aktivität von Antibiotika durch. Das entspricht etwa 250 Präparaten am Tag.

Die Gruppe Biologie bestimmte in 84139 Einzeluntersuchungen nicht nur die Wertigkeit von Hormonpräparaten, wie den Insulinen, sondern vor allem auch die Pyrogenität bzw. die Pyrogenfreiheit aller Injektionspräparate.

Ca. 6000 Einzelmuster wurden auf ihre Haltbarkeit geprüft, dazu zählt natürlich nicht nur die Bestimmung der Wirksamkeit am Ende der Laufzeit eines Medikamentes, sondern auch die Beobachtung neuer Präparate aus der Forschung. Sie müssen die unterschiedlichsten klimatischen Belastungen aushalten. Denn eine neue Substanz kann natürlich nur auf den Markt gebracht werden, wenn sie neben ihrer Wirksamkeit eben auch haltbar ist.

Genügte es noch 1905 einfachste Prüfmethoden anzuwenden, so erfordert heute die Untersuchung einer einzigen Substanz eine Vielzahl von Methoden, wie sie von den Arzneibüchern und den Gesundheitsbehörden gefordert werden.

Von der Prüfung der Ausgangsstoffe für die Synthese eines Arzneimittels über die Untersuchung des fertigen Wirkstoffes, der Hilfsstoffe und Lösungsmittel, bis zur Testung der Zerfallbarkeit von Tabletten, der Dichtigkeit von Ampullen, der Pyrogenität, Sterilität und Bioverfügbarkeit garantiert heute eine lückenlose Kontrolle die Wirksamkeit und Sicherheit Höchster Arzneimittel auf der ganzen Welt.

### Dow erweitert ihr Pharmaceutical Engagement

Dow Chemical Co. hat eine definitive Vereinbarung über den Erwerb der weltweit operierenden human-pharmazeutischen Sparte von Richardson-Merrell (Merrell National und Merrell International) sowie des Namens «Merrell» getroffen. Der Kauf erfolgt durch den Austausch von Dow-Aktien im Werte von \$ 260 Mio. gegen Richardson-Merrell-Aktien vorbehaltlich der Zustimmung durch die Aktionäre der Partnergesellschaft.

Die Kombination des Pharmazeutikgeschäfts von Dow in den USA mit den weltweiten pharmazeutischen Interessen der Gruppe Lepetit S.p.A. (italienische Tochter von Dow) sowie mit Merrell's nationalem und internationalem Geschäft führt zu einem Jahresumsatz von etwa \$ 800 Mio. und gibt Dow eine starke Stellung auf dem Pharmamarkt, vor allem auch in Europa. Gleichzeitig vereinigt es ein Forschungs- und Entwicklungspotential von mehr als \$ 80 Mio. jährlich.

Die Kapazität von Merrell im Bereich von Marketing, Forschung und Produktspezialisierung in verschiedenen Ländern stärken Dow's Marktstellung und ermöglichen ein weiteres wesentliches Wachstum. Merrell's Marktstärke in den USA und in Nord-europa bildet eine ausgezeichnete Ergänzung für die Position von Dow im Mittelmeerraum und in Lateinamerika, wo Lepetit gut eingeführt ist.